

Über das
Imido-bis-schwefelsäurechlorid
 $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$

von

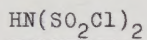
Günter Kaiser
aus Nürnberg



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548813_0107

Über das Imido-bis-schwefelsäurechlorid



der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von
Günter K a i s e r
aus
Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 19. Mai 1965

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Ernst

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. A. Meuwesen

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

Vorliegende Arbeit wurde von August 1963
bis Februar 1965 im Institut für Anorganische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Univ.-Prof. Dr. Alwin M e u w s e n
danke ich sowohl für seine Unterstützung und alle
Ratschläge als auch für das dieser Arbeit stets ent-
gegengebrachte Interesse.

Inhaltsverzeichnis

<u>Zusammenfassung</u>	I
------------------------	---

Allgemeiner Teil

A) Entwicklung der Imido-bis-schwefelsäure-chlorid-Darstellung	4
Umsetzung von Sulfamid mit PCl_5 und ClSO_3H	7
B) Na-Salze von Imido-bis-schwefelsäure-dialkylestern; Darstellung und Eigenschaften	8
Imido-bis-schwefelsäure-dialkylester	10
Saure Hydrolyse der Na-Dialkylester	11
Ammonolyse der Na-Dialkylester	12
C) Darstellung und Eigenschaften substituierter Imidodisulfamide	13
a) sym.N',N''-di- und tetra-substituierte Derivate	14
b) N-Methyl-N',N''-substituierte Derivate	15
D) Umsetzung von $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ mit 25 proz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$; Gewinnung von $(\text{NH}_4)_2(\text{O}_3\text{S}-\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)$	17
Reaktionsmechanismus	18
Reaktion von O_2SCL_2 mit 25 proz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$	20
E) Umsetzung von $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ mit C_6H_6 nach Friedel-Crafts	21
F) Tri- und Tetrasulfimid; Reaktion von $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ mit $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$	22

Versuchsteil

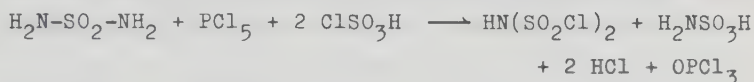
Lösungsmittel und Ausgangsstoffe	26
----------------------------------	----

Papierchromatographischer Nachweis von	
S(VI)-N-Verbindungen	28
A) Imido-bis-schwefelsäurechlorid aus	
Sulfamid, PCl_5 und Chloroschwefelsäure	31
B) Na-Imido-bis-schwefelsäure-dialkylester	
$\text{NaN}(\text{SO}_2-\text{OCH}_3)_2$	33
$\text{NaN}(\text{SO}_2-\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	34
$\text{NaN}(\text{SO}_2-\text{OC}_3\text{H}_7)_2$	34
Imido-bis-schwefelsäure-dialkylester	
$\text{HN}(\text{SO}_2-\text{OCH}_3)_2$	35
$\text{HN}(\text{SO}_2-\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	36
$\text{HN}(\text{SO}_2-\text{OC}_3\text{H}_7)_2$	37
Äthoxyl-Bestimmung	38
Saure Hydrolyse der Na-Dialkylester	39
Alkylierende Eigenschaft des $\text{NaN}(\text{SO}_2-\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	40
Ammonolyse von $\text{NaN}(\text{SO}_2-\text{OCH}_3)_2$	41
C) Substituierte Imidodisulfamide	
$\text{HN}(\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$	42
$\text{HN}(\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	43
$\text{HN}[\text{SO}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	45
$\text{NaN}(\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5)_2, \text{H}_2\text{O}$	46
$\text{NaN}(\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$	47
$\text{HN}(\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$	49
$\text{HN}(\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$	50
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$	51
D) Reaktion von $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$, gelöst in CH_3CN	
mit 25 proz. Ammoniakwasser	53
Reaktion von $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$, gelöst in C_6H_6	
mit 25 proz. Ammoniakwasser	53
Heiße, saure Hydrolyse von $(\text{NH}_4)_2(\text{O}_3\text{S}\ddot{\text{N}}\text{SO}_2\text{NH}_2)$	54
$\text{Ag}_2(\text{O}_3\text{S}\ddot{\text{N}}\text{SO}_2\text{NH}_2)$	55
Papierchromatographische Untersuchung	
der Umsetzungen	56
Reaktion von O_2SCL_2 mit 25 proz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$	57
Quantitative Bestimmung des gebildeten	
$\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3^-$; Tabelle	58

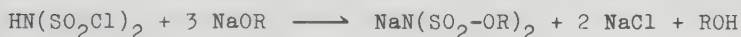
Papierchromatographische Untersuchung	58
E) Dibenzol-sulfimid, $\text{HN}(\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5)_2$	59
$\text{H}_3\text{C-N}(\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5)_2$	60
F) Gewinnung von $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ und $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ aus dem Reaktionsgut der $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2/\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ - Umsetzung	61
· Papierchromatographische Aufklärung des · Reaktionsverlaufs	63
Literaturverzeichnis	64
Lebenslauf	67

Z u s a m m e n f a s s u n g

- A Imido-bis-schwefelsäurechlorid wurde aus Sulfamid, Phosphorpentachlorid und Chloroschwefelsäure mit etwa 50% Ausbeute gewonnen. Die Umsetzung verläuft über bislang unbekanntes Trichlor-phosphazo-schwefelsäureamid:

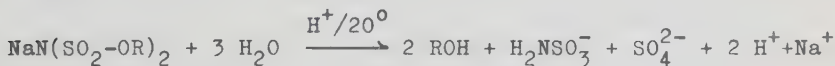


- B1) Bei der Umsetzung von Imido-bis-schwefelsäurechlorid mit Na-Alkoholat erhält man nach



Na-Imido-bis-schwefelsäure-dialkylester mit etwa 85% Ausbeute. Die Na-Salze lösen sich in polaren organischen Solventien; die wäßrigen Lösungen reagieren neutral.

- 2) Durch Ionenaustausch in absol. Methanol wurden aus den Na-Salzen die Imido-bis-schwefelsäure-dialkylester als schwach gelbe, nicht destillierbare Öle gewonnen.
- 3) Kalte wäßrige Lösungen von Na-Dialkylestern sind beständig. Durch 2 n Mineralsäure erfolgt jedoch Hydrolyse nach:



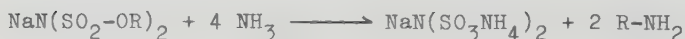
Die Hydrolysegeschwindigkeit nimmt mit steigendem Molekulargewicht des Alkylrestes etwas ab.

- 4) Wie die Reaktion mit KJ



beweist, verläuft die Hydrolyse unter Alkyl-Sauerstoff-trennung.

- 5) Dies gilt auch für die Ammonolyse, die Imidodisulfonat und Amin liefert:



- C1) Die Umsetzung von Imido-bis-schwefelsäurechlorid mit Aminen in absol. Benzol lieferte bei 3-5° in 75-90 proz. Ausbeute sym.N',N''-substituierte Imidodisulfamide:

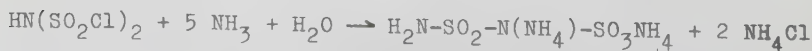


(R= Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-rest)

Von den neuen Verbindungen wurden zur weiteren Charakterisierung auch die IR-Spektren aufgenommen.

- 2) Durch Einwirkung von ätherischem Diazomethan lassen sich aus diesen Verbindungen die bislang unbekannten N-Methyl-N',N''-substituierten Imidodisulfamide gewinnen.

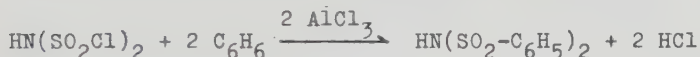
- D1) Die Reaktion von Imido-bis-schwefelsäurechlorid, gelöst in Acetonitril oder Benzol, mit 25 proz. Ammoniakwasser verlief hauptsächlich unter asymmetrischer Substitution der Cl-Atome. Es entstand Diammonium-sulfamidmonosulfonat,



das als schwerlösliche Verbindung mit etwa 56% Ausbeute anfiel.

- 2) Analog lieferte Sulfurylchlorid mit 25 proz. Ammoniakwasser Amidosulfat mit 42 - 47% Ausbeute. Der Gesamtverlauf beider Umsetzungen wurde papierchromatographisch verfolgt.

E Imido-bis-schwefelsäurechlorid reagiert auch mit aromatischen Kohlenwasserstoffen nach Friedel-Crafts. Die Umsetzung mit Benzol verlief nach



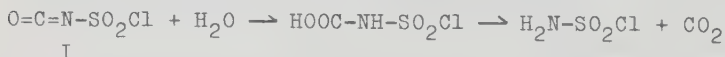
mit 67% Ausbeute.

F Die Umsetzung von Imido-bis-schwefelsäurechlorid mit Sulfamid in siedendem Acetonitril wurde geklärt. Im Reaktionsgut wurden Imidodisulfamid, Amidosulfat, Sulfat, Sulfuryl-disulfamid sowie Tri- und Tetra-sulfimid papierchromatographisch nachgewiesen. Präparativ wurden nur $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ und $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ erfaßt.

Allgemeiner Teil

A) Imido-bis-schwefelsäurechlorid, $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$

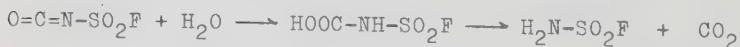
Von den Halogeniden der Ammoniak-sulfonsäuren wurde zuerst das Amidoschwefelsäurechlorid dargestellt. GRAF (1) erhielt es 1952 durch Umsetzung von N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid (I) mit der berechneten Menge Wasser:



1958 berichteten dann gleichzeitig APPEL und SENKPIEL (2) sowie JONAS und VOIGT (3) über das Amidoschwefelsäurefluorid. APPEL und SENKPIEL setzten Amidoschwefelsäurechlorid mit KF in siedendem Acetonitril um;



JONAS und VOIGT gewannen die Verbindung aus N-Carbonyl-sulfamidsäurefluorid und der äquimolaren Menge Wasser:



In einer 1962 erschienen Veröffentlichung beschreiben APPEL und EISENHAUER (4) Darstellung und Eigenschaften des Imido-bis-schwefelsäurefluorids. Aus Harnstoff und Fluorosphwefelsäure erhielten sie nach



mit etwa 60% Ausbeute $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$. Sein Molekulargewicht wurde sowohl kryoskopisch in Benzol als auch nach der Dampfdichte-Methode bestimmt; es entsprach dem theoretischen Wert. Die Verbindung schmilzt bei 17° , siedet bei $170^\circ/760$ Torr und löst sich in zahlreichen organischen Solventien. Mit Wasser erfolgt langsam Hydrolyse; dabei entstehen über die

Primärprodukte Fluorsulfonsäure und Amidoschwefelsäurefluorid als stabile Endprodukte Fluorwasserstoff, Schwefelsäure und Amidoschwefelsäure. Bei der Einwirkung von gasförmigem oder flüssigem Ammoniak entsteht $\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$; die Fluorsubstitution gelingt erst mit K-Amid in flüssigem Ammoniak.

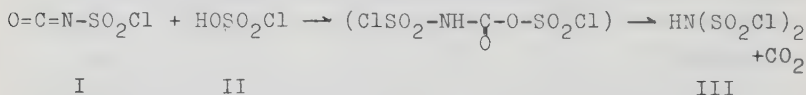
Die analoge Umsetzung von Harnstoff mit Chloroschwefelsäure führte im August 1961 APPEL und EISENHAUER (5) zum Chlorid der Imido-bis-schwefelsäure, $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$, allerdings nur mit etwa 4% Ausbeute.

Zur gleichen Zeit, jedoch mit ungleich besserer Ausbeute, gewannen GOEHRING und HARTENSTEIN (5) das Imido-bis-schwefelsäurechlorid. Sie setzten erst Amidoschwefelsäure mit Phosphorpentachlorid im Molverhältnis 1:2 um, wobei das bereits 1951 von KIRSANOV (6) gewonnene Trichlorphosphazo-schwefelsäurechlorid entsteht. Ließen sie darauf 1 Mol Chloroschwefelsäure einwirken, so entstand in glatt verlaufender Reaktion $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$. Ausbeute 80%.



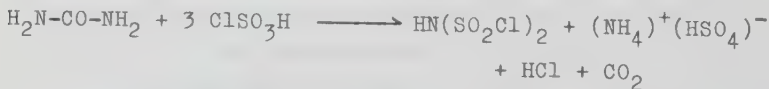
Die weitere Untersuchung der Reaktion von Harnstoff mit Chloroschwefelsäure (II) führte APPEL und EISENHAUER (7) zu einem Einblick in den Reaktionsablauf und zu einer neuen Synthese des Imido-bis-schwefelsäurechlorids (III). Ließen sie nämlich Chloroschwefelsäure auf Harnstoff im Molverhältnis 2:1 statt 3:1 einwirken, so waren unter den Endstoffen nur wenige Tropfen III vorhanden. Dafür konnte aber eine größere Menge des erstmals von GRAF (8) aus Chlorcyan und Schwefeltrioxid hergestellten N-Carbonylsulfamidsäure-chlorids (I) isoliert werden. Dessen Menge verringerte sich bei steigender Chloroschwefelsäure-Kon-

zentration; gleichzeitig wurde mehr III erzeugt. Dies ließ APPEL und EISENHAUER vermuten, daß III durch Reaktion von Chloroschwefelsäure (II) mit I entsteht:



Bei Raumtemperatur wirken äquimolare Mengen I und II nicht sichtbar aufeinander ein. Dagegen spaltet sich beim Erhitzen auf Rückflußtemperatur langsam CO_2 ab. Erhitzt man solange, bis die theoretische Menge Kohlendioxid entwichen ist, so bleibt fast reines Imido-bis-schwefelsäurechlorid zurück. Die Ausbeute an analysenreinem Präparat beträgt nach Vakuumdestillation noch etwa 70%.

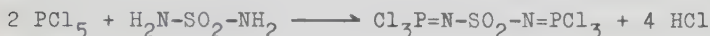
Für die Bildung von III aus Harnstoff und Chloroschwefelsäure im Molverhältnis 1:3 geben APPEL und EISENHAUER, nach Auffindung des Zwischenproduktes I, folgenden Reaktionsverlauf an:



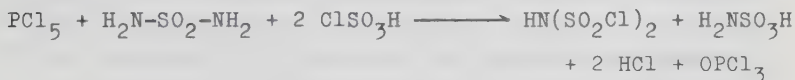
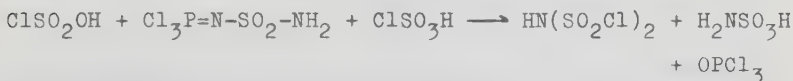
Nebenreaktionen, die in erheblicher Menge zu Chlor, Sulfurylchlorid, Disulfurylchlorid, Amidoschwefelsäure und Harnstoffsulfonsäuren führen, bedingen die geringe $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ -Ausbeute.

Es ist bekannt, daß sich PCl_5 leicht mit Säureamiden umsetzt, wobei die beiden am Stickstoff sitzenden H-Atome durch die $=\text{PCl}_3$ -Gruppe ersetzt werden.

KIRSANOV, der erstmals 1951 Reaktionen dieser Art untersuchte (6,9), hatte sich bereits mit der Einwirkung von PCl_5 auf Sulfamid befaßt. Er berichtet jedoch nur über den bei der Umsetzung im Molverhältnis 2:1 entstandenen Stoff, Bis(trichlorphosphazo)-sulfon (10).



Wir gingen von der Überlegung aus, daß im Sulfamid auch der Ersatz der beiden H-Atome nur einer H_2N -Gruppe durch $=\text{PCl}_3$ möglich sein müßte. Die Reaktion von PCl_5 mit Sulfamid im Molverhältnis 1:1 würde dann zum unbekannten Trichlor-phosphazo-schwefelsäureamid, $\text{Cl}_3\text{P=N-SO}_2\text{-NH}_2$, führen, das bei weiterer Umsetzung mit Chloroschwefelsäure das Imido-bis-schwefelsäurechlorid liefern sollte:



Diese Reaktionen verlaufen tatsächlich. Beim Erwärmen äquimolarer Mengen PCl_5 und Sulfamid auf $80 - 100^\circ$ entweicht HCl und nach Beendigung der HCl -Entwicklung hinterbleibt eine honiggelbe, viskose Flüssigkeit, die das noch unbekannte $\text{Cl}_3\text{P=N-SO}_2\text{-NH}_2$ enthält. Läßt man darauf bei 80° 2.5 Mol ClSO_3H einwirken, - die überschüssige ClSO_3H dient als Lösungsmittel für $\text{HN(SO}_2\text{Cl)}_2$ - so fällt die berechnete Menge $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ aus. Sie wird abgetrennt und das Filtrat

im Vakuum fraktioniert. Die Ausbeute an analysenreinem Imido-bis-schwefelsäurechlorid beträgt etwa 50%.

$\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ ist kristallisiert und farblos, Smp. 37° . Es läßt sich nur im Vakuum unzersetzt destillieren (Sdp._{0.03} 55° , Sdp.₄ 115°) und löst sich in inerten organischen Solventien wie Benzol, Nitrobenzol oder Methylenchlorid. Die Hydrolyse führt im sauren Gebiet zu Amidoschwefelsäure, Schwefelsäure und HCl; mit Lauge entsteht Imidodisulfonat. Im Gegensatz zum $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ erfolgt bereits mit flüssigem Ammoniak glatte Reaktion zu $\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_2\text{-NH}_2)_2$ (5).

B) Na-Salze von Imido-bis-schwefelsäure-dialkylestern
und Imido-bis-schwefelsäure-dialkylester

Alkylderivate von Schwefelsäure-amiden und-imiden sind schon längere Zeit bekannt, doch sind dies durchweg am N substituierte Verbindungen.

So beschreiben HEINZE und MEUWSEN (11) das Methyl-trisulfimid ($\text{H}_3\text{C-NSO}_2$)₃, KIRSANOV und SOLOTOV (12) sowie KAUFMANN (13) das Mono- und Penta-methyl-imidodisulfamid $\text{H}_3\text{C-N}(\text{SO}_2\text{-NH}_2)_2$ bzw. $\text{H}_3\text{C-N}[\text{SO}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2]_2$, PAPENFUHS und MEUWSEN (14) das Di- und Hexa-methyl-sulfuryl-disulfamid $\text{O}_2\text{S}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{-SO}_2\text{-NH}_2]_2$ bzw. $\text{O}_2\text{S}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{-SO}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und APPEL und GOEHRING (15) sowie MEUWSEN et.al. (16) das Methyl- und Äthyl-tetrasulfimid ($\text{H}_3\text{C-NSO}_2$)₄ bzw. ($\text{H}_5\text{C}_2\text{-NSO}_2$)₄.

O-substituierte Verbindungen herzustellen, gelang hingegen erst in neuerer Zeit.

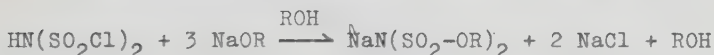
APPEL und SENKPIEL (17) erhielten 1961 Ester der un-

substituierten Amidoschwefelsäure, H_2N-SO_2-OR , durch Umsetzung von Sulfamidsäurechlorid mit Na-Alkoholat. Es sind gut kristallisierende, niedrig schmelzende Verbindungen, die in Wasser, aber auch Alkohol, Äther und Aceton löslich sind. Beim Erhitzen ihrer wäßrigen Lösung tritt rasch Hydrolyse ein.

PAPENFUHS (18) gewann 1962 schließlich durch Reaktion von Chlorsulfonsäure-äthylester mit Na-Sulfamid den Sulfamid-monosulfonsäure-äthylester als Na-Salz. Versuche zur Darstellung der Na-freien Verbindung führten jedoch nicht zum Ziel.

Wir konnten nun mit den Imido-bis-schwefelsäure-dialkylestern eine weitere Gruppe O-substituierter echter Ester gewinnen.

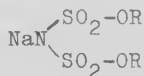
Die Umsetzung von Imido-bis-schwefelsäurechlorid mit Na-Alkoholat im Molverhältnis 1:3 führte zunächst zu den Na-Salzen der Imido-bis-schwefelsäure-dialkylester:



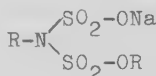
Die Reaktion verlief in guter Ausbeute, wenn man eine Alkoholatlösung zur gekühlten Lösung von Imido-bis-schwefelsäurechlorid in überschüssigem Alkohol tropfen ließ. Die nach Abfiltrieren von NaCl und Abdestillieren des Solvens anfallenden rohen Ester-Na-Salze wurden durch Aufnehmen in absol. Aceton bzw. Acetonitril und Füllen mit absol. Äther gereinigt. Sie sind sowohl in Wasser, als auch in wasserfreien, polaren Solventien löslich. Die wäßrigen Lösungen sind in der Kälte ziemlich beständig; selbst nach 48 h reagieren sie noch neutral. Saure Reaktion tritt erst beim Sieden ein, auch Sulfat kann dann nachgewiesen werden.

Daß den frisch bereiteten Ester-Na-Salzen die symmetrische Struktur I zukommt, bewiesen nähere Untersuchun-

gen der Äthylverbindung: Bei der maßanalytischen Äthoxylbestimmung nach VIEBÖCK und SCHWAPPACH (18) wurden pro Mol Substanz 2 Mol Äthoxyl erhalten; im kernmagnetischen Resonanzspektrum trat nur eine Art von Äthylgruppen auf. Damit kann die isomere Struktur II ausgeschlossen werden!



I



II

Die Gewinnung der Imido-bis-schwefelsäure-dialkylester aus ihren Na-Salzen gelang durch Ionenaustausch im nichtwäßrigen Medium. Als Austauscherharz wurde sulfoniertes Polystyrolharz LEWATIT S 100 verwandt; als Solvens absol. Methanol, in dem alle Ester-Na-Salze löslich waren.

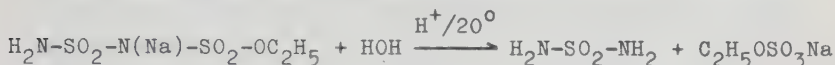
Die nach vollzogenem Austausch erhaltenen stark sauren methanolischen Lösungen wurden bei 20° im Ölpumpenvakuum restlos vom Solvens befreit. Es hinterblieben die Imido-bis-schwefelsäure-dialkylester in quantitativer Ausbeute.

Es sind schwach gelb gefärbte, nicht destillierbare Öle, leicht löslich in Wasser, Methanol, Äthanol, Acetonitril und Aceton, mäßig in Äther, unlöslich in Petroläther. Wegen der stark Elektronen anziehenden SO₂-Gruppen ist der Wasserstoff der NH-Gruppe acid; die freien Ester verhalten sich wie einwertige Säuren. Außerdem sind sie sehr empfindlich gegen Hydrolyse. Wird bei ihrer Darstellung Feuchtigkeit nicht ausgeschlossen, so sind die erhaltenen Ester oft schwach sulfathaltig.

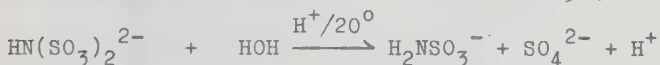
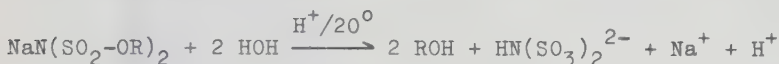
Die IR-Spektren der Na-freien Verbindungen zeigen, in Übereinstimmung mit der bei den Ester-Na-Salzen bewiesenen symmetrischen Struktur, die kennzeichnenden Banden sowohl der NH-Gruppe bei 3100 cm⁻¹ als auch der SO₂-Gruppe bei 1130 cm⁻¹ und 1390 cm⁻¹.

Hydrolyse

Nach PAPENFUHS und MEUWSEN (18) führt die kalte saure Hydrolyse des Sulfamid-monosulfonsäure-äthylesters zur Spaltung der N-S-Bindung, wodurch Sulfamid und Äthylsulfat als Endstoffe erhalten werden.



Einen prinzipiell anderen Verlauf beobachteten wir bei der mit H^+ katalysierten Hydrolyse der Imido-bis-schwefelsäure-dialkylester. Hier erfolgt der Angriff des H_3O^+ nicht am Imid-Stickstoff, sondern am Alkoxy-Sauerstoff. Die Verseifung verläuft dann über 2 Stufen, indem zunächst Alkohol und Imidodisulfonat gebildet werden, das dann in verd. Säurelösung weitere Hydrolyse zu Amidosulfat und Sulfat erleidet. (20,21)



Der zeitliche Verlauf der Hydrolyse kann am gebildeten Sulfat verfolgt werden, da Amidoschwefelsäure in kalter 2.n HCl beständig ist. Trägt man die prozentualen BaSO_4 -Werte in einem Diagramm gegen die Zeit in h auf, so erhält man die in Abb.1 (Seite 12) dargestellten Kurven. Wie das Diagramm zeigt, nimmt die Verseifungsgeschwindigkeit mit steigendem Molekulargewicht des Alkylrestes etwas ab.

Nun war noch zu entscheiden, ob die Verseifung unter Abspaltung des Alkyl- oder Alkoxy-restes verläuft. Da elektronenanziehende Gruppen im Säureteil eines Ester-mole-

küß die Trennung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung begünstigen, war zu erwarten, daß dies auch für die Imido-bis-schwefelsäure-dialkylester zutrifft. Die Reaktion von Na-Äthylester mit Kaliumjodid, die in wäßriger Lösung zu Äthyljodid und K-Imidodisulfonat führt, bestätigte dies.

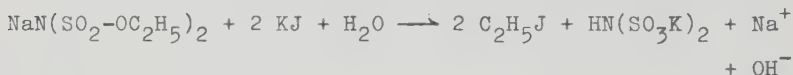
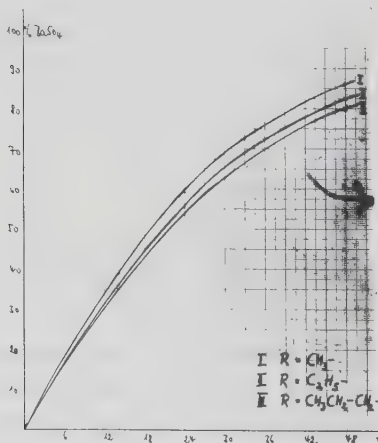


Abb.1

Saure Hydrolyse von
 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{-OR})_2$ mit
 kalter 2.0 n HCl



Ammonolyse

Carboxylsäure- und Schwefelsäure-ester zeigen wesentliche Unterschiede in ihrem Verhalten gegen Ammoniak. Während jene bereits durch wäßriges oder alkoholisches NH_3

unter Spaltung der Acyl-Sauerstoff-Bindung in die entsprechenden Amide umgewandelt werden,



lassen sich Schwefelsäureester nur sehr schwer ammonolysieren. Die Tatsache, daß KRANZFELDER und SOWA (22) Alkylschwefelsäureester sogar zu Alkylierungsreaktionen in flüssigem Ammoniak bei -33° verwenden konnten, zeigt dies sehr deutlich. Zudem verläuft die erst unter höherem Druck bei $+25^\circ$ mögliche Ammonolyse anders. Sie vollzieht sich unter Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung:



Mit flüssigem Ammoniak bei Atmosphärendruck erfolgte erwartungsgemäß keine Ammonolyse.

c) Substituierte Imidodisulfamide

Systematische Untersuchungen über N-substituierte Imidodisulfamide liegen in der Literatur bislang nicht vor; es werden lediglich Darstellung und Eigenschaften einzelner Verbindungen näher beschrieben.

a) Symmetrisch N',N''-di- und tetra-substituierte Derivate

KIRSANOV und SOLOTOV (23) gewannen 1958 sym.N',N''-Tetramethyl- sowie -Diphenyl-imidodisulfamid nach einem

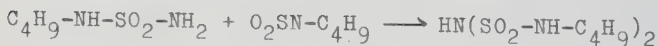
der Imidodisulfamid-Synthese analogen Verfahren. Erhitzen von unsym. Dimethyl-sulfamid mit 0.5 n NaOH führte zu sym. N',N''-Tetramethyl-Na-imidodisulfamid:



Ansäuern mit H_2SO_4 und $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ und Extrahieren des Rückstandes mit Äthylacetat lieferte 90% sym. Tetramethyl-imido-disulfamid.

Die Darstellung von sym. N',N''-Diphenyl-imidodisulfamid vollzog sich analog. Ausbeute: 87%

MÜLLER (24) isolierte 1962 sym. N',N''-Di-n-Butyl-imidodisulfamid mit $\approx 13\%$ Ausbeute aus dem Reaktionsgut der thermischen Zersetzung von Mono-Butylsulfamid. Er erklärte die Entstehung dieser Verbindung durch Reaktion von Butylsulfamid mit hypothetischem Butylsulfimid, dessen Vorhandensein in der Schmelze von REICHELT (25) wahrscheinlich gemacht wurde.



In der

Reaktion von Imido-bis-schwefelsäurechlorid mit Aminen

fanden wir einen bequemen Weg zu den sym. N',N''-dialkyl-, diaryl-, dicycloalkyl- und tetraalkyl-substituierten Imidodisulfamiden.



(R= Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-rest)

Die Umsetzungen verliefen in absol. Benzol bei $3-5^\circ$

mit Ausbeuten zwischen 75 und 91%.

Bei der Isolierung der substituierten Imidodisulfamide machten wir von ihrem sauren Charakter Gebrauch. Denn ebenso wie das freie Imidodisulfamid fungieren auch seine Derivate in wäßriger Lösung als einwertige Säuren, die sich in verd. Alkalien unter Salzbildung lösen. Dadurch ist eine Abtrennung vom Solvens sowie Aminhydrochlorid möglich.

Werden diese Lösungen angesäuert, so erhält man je nachdem ob Alkyl- oder Aryl-reste als Substituenten eingetreten sind, verschiedene Produkte: Während alkalische Lösungen alkyl-substituierter Imidodisulfamide mit H^+ direkt die sym.N',N''-Di- bzw. Tetraalkyl-imidodisulfamide liefern, fallen aus solchen aryl-substituierter Derivate zunächst die N',N''-Diaryl-imidodisulfamid-Alkalisalze-Monohydrate aus. Sie lassen sich dann durch Ionenaustausch im wäßrigen Medium, bzw. durch Schütteln der wasserfreien Salze mit methanolischem HCl in die N',N''-Diaryl-imidodisulfamide überführen.

Die sym.N',N''-substituierten Imidodisulfamide sind farblose, kristalline, nur unter Zersetzung schmelzende Verbindungen. In den gebräuchlichen organischen Solventien und heißem Wasser lösen sie sich leicht, in kaltem Wasser schwer. Ag^+ -Ionen fallen aus den neutralisierten wäßrigen Lösungen die entsprechenden Mono-N-Ag-Salze. Eine Ausnahme bildet die Tetraäthylverbindung; sie liefert nur ein leicht lösliches Ag-Salz.

b) N-Methyl-N',N''-substituierte Derivate

Mit Ausnahme des von KAUFMANN (13) aus freiem Imidodisulfamid und überschüssigem Diazomethan erhaltenen Pentamethyl-imidodisulfamids, $H_3C-N[SO_2-N(CH_3)_2]_2$, sind ähnliche Verbindungen bislang unbekannt.

Durch Einwirkung von äther. Diazomethan auf N',N''-substituierte Derivate lassen sich nun auch N-Methyl-N',N''-substituierte Imidodisulfamide leicht gewinnen.

Wir begnügten uns mit der Darstellung eines Vertreters, dem N-Methyl-N',N''-Di-n-Butyl-imidodisulfamid, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$.

Tabelle I

Verbindung	Smp. °C	Frequenzen, cm^{-1}		
		$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{S}}\text{SO}_2$	$\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$
Di-n-Butyl-imidodisulfamid	159-162	3170	1155	1340
Di-Cyclohexyl-imidodisulfamid	188-193	3120 3230	1160	1345
Tetraäthyl-imidodisulfamid	65-66	3190	1145	1360 1390
Di-Phenyl-imido-disulfamid- $\text{Na}, \text{H}_2\text{O}$	194-196	3120	1160	?
Di-Phenyl-imido-disulfamid	151-152	3120 3230	1160	1345
Di-p-Toluidyl-imido-disulfamid- $\text{Na}, \text{H}_2\text{O}$	185-187	3120	1160	?
Di-p-Toluidyl-imido-disulfamid	146-148	3120 3230	1160	1345
Methyl-Di-n-Butyl-imidodisulfamid	59-60	3250	1170	1345 1355

In Tab. I sind die von uns dargestellten Verbindungen zusammengefaßt. Spalte 3 enthält die im IR-Bereich auftretenden charakteristischen Schwingungsfrequenzen der N-H und SO_2 -Bindungen. Für vergleichende Betrachtungen sei auf die Arbeit von VANDI, MOELLER und AUDRIETH (26) verwiesen, die 1961 IR-Spektren verschiedener N-substituierter Sulfamide analysierten.

D) Umsetzung von $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ mit 25 proz. Ammoniakwasser

APPEL, GOEHRING et al. (5) untersuchten 1962 die Ammonolyse und Hydrolyse des Imido-bis-schwefelsäurechlorids. Durch Zutropfen einer benzolischen Lösung von $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ zu flüssigem Ammoniak erhielten sie quantitativ NH_4 -Imidodisulfamid, $\text{NH}_3, \text{HN}(\text{SO}_2\text{-NH}_2)_2$. Die Hydrolyse lieferte im alkalischen Gebiet Imidodisulfonat, während im sauren Sulfaminat und Sulfat als Endstoffe erhalten wurden.

Wir beschäftigten uns mit der Einwirkung von 25 proz. Ammoniakwasser auf Imido-bis-schwefelsäurechlorid.

Ließen wir unter kräftigem Rühren in Acetonitril gelöstes $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ schnell zu gekühltem 25 proz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ fließen, so schied sich ein farbloser, kristalliner Körper ab. Unsere Vermutung, daß in Analogie zum Verlauf der alkalischen Hydrolyse Ammonium-Imidodisulfonat, $\text{NH}_4^+ \text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$, entstanden war, bestätigte sich indessen nicht. Vielmehr deuteten Eigenschaften, R_f -Wert und das aus der analytischen Zusammensetzung des Reaktionsproduktes berechnete Atomverhältnis $\text{S} : \text{N} : \text{N}_{\text{NH}_4} = (1 : 2 : 1)_n$ auf das Vorliegen von Diammonium-sulfamid-monosulfonat, $\text{H}_2\text{N-SO}_2\text{-N}(\text{NH}_4)\text{-SO}_3\text{NH}_4$ ($n=2$) hin. Das Ergebnis der sauren Hydrolyse, die in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von REICHEL (25) und LEHMANN (27) gerade 1 Mol Sulfat lieferte, sowie die analytische Zusammensetzung des aus neutraler wäßriger Lösung gefällten Ag-Salzes bewiesen es.

Aufklärung über weitere Reaktionsprodukte brachte die Papierchromatographie. Sie wies außer dem mit etwa 56% Ausbeute anfallenden Sulfamid-monosulfonat (es tritt, wie bereits LEHMANN (27) fand, bei Verwendung eines Fließmittels der Zusammensetzung Dioxan 68.5 ml, Wasser 31.4 ml und

konz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 0.1 ml als Fleck zwischen denen des Imido-disulfonats und Sulfats in Erscheinung) noch wechselnde Mengen Sulfat, Imidodisulfonat, Sulfaminat, Imidodisulfamid und Sulfamid nach. Hiervon sind jedoch nur Imidodisulfamid und Imidodisulfonat weitere primäre Reaktionsprodukte, die in Nebenreaktionen durch Ammonolyse bzw. Hydrolyse entstehen. Die Bildung von Sulfat, Sulfamid und Sulfaminat findet ihre Erklärung in der örtlich sauren Reaktion beim Einfließen von $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ in 25 proz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$. Dadurch kann in geringem Maße Hydrolyse von bereits gebildetem Sulfamidmonosulfonat, Imidodisulfonat und Imidodisulfamid erfolgen.

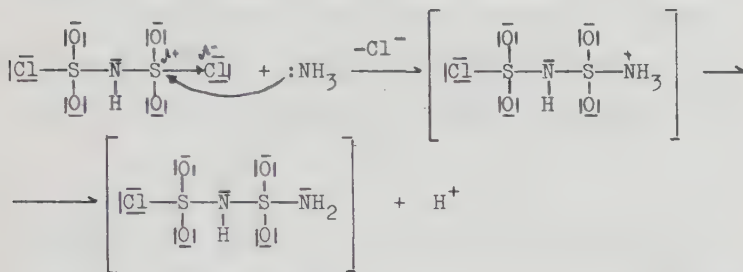
Auffallend war, daß der Reaktionsverlauf keine Abhängigkeit von der organischen Phase zeigte. Verwandten wir nämlich anstelle des mit Wasser mischbaren Acetonitrils ($\text{DK}=37.5$) mit Wasser nicht mischbares Benzol ($\text{DK}=2.3$), so entstanden nicht nur die gleichen Reaktionsprodukte; auch die Ausbeute an Sulfamid-monosulfonat änderte sich praktisch nicht.

Reaktionsmechanismus

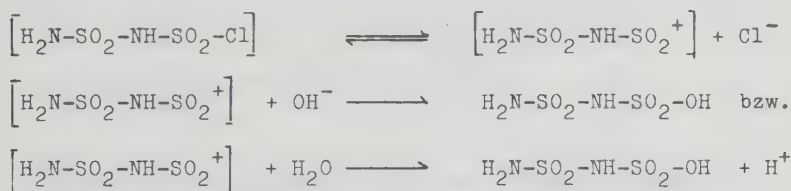
Für die nucleophile Substitution der Cl-Atome des Imido-bis-schwefelsäurechlorids durch -OH bzw. - NH_2 stehen im System $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ mit NH_3 -Molekülen, H_2O -Molekülen und gemäß dem Gleichgewicht $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ gebildeten Hydroxyl-Ionen nucleophile Agentien verschiedener Konzentration und Nucleophilität zur Verfügung. Bei ihrer Einwirkung auf $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ wird nun überraschenderweise gerade die asymmetrisch substituierte Verbindung bevorzugt gebildet. Eine Erklärung für diesen Befund könnte der nachfolgend diskutierte Reaktionsmechanismus liefern:

Wir nehmen an, daß im ersten Reaktionsschritt stark nucleophiles Ammoniak eine polarisierte $\text{SO}_2\text{-Cl}$ Bindung angreift. Es tritt mit seinem freien Elektronenpaar an die

vorgebildete Oktettlücke heran; Verdrängung des Cl und anschließende Protonenabspaltung ergibt Sulfamid-mono-sulfonsäurechlorid.



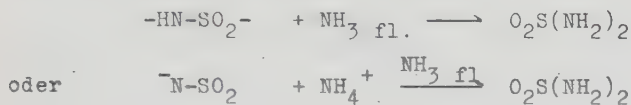
Der Eintritt der $-\text{NH}_2$ -Gruppe scheint sich nun so auf die Reaktionsfähigkeit der zweiten $\text{SO}_2\text{-Cl}$ Bindung auszuwirken, daß dort für den nächsten Reaktionsschritt ein ionischer Mechanismus begünstigt wird. Unter Abspaltung von Cl^- entsteht ein sehr reaktionsfähiges Sulfonium-Ion, das, soweit es nicht mit einem Hydroxyl-Ion zusammentritt, mit einem der ersten Moleküle, dem es begegnet - also zumeist mit einem Wassermolekül - reagiert:



Es entsteht Sulfamid-monosulfonsäure, die im ammoniakalischen Medium in ihr Diammoniumsalz übergeht.

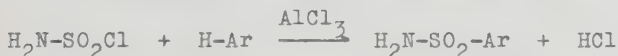
Um zu zeigen, daß 25 proz. Ammoniakwasser nicht nur beim Imido-bis-schwefelsäurechlorid, sondern auch bei anderen Dichloriden von S-O-Säuren eine asymmetrische Substitution der Cl-Atome durch Bestandteile des Wassers ($-\text{OH}$)

APPEL et al. (29,30), daß Sulfamid nicht durch zweifache nucleophile Substitution von $O_2S\text{Cl}_2$ entsteht, sondern seine Bildung über nur im wasserfreien Medium auftretendes Sulfimid, oder dessen Ion, verläuft:



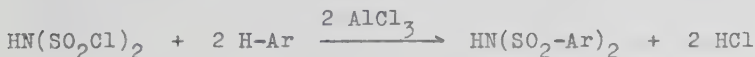
E) Reaktion mit Benzol nach Friedel-Crafts

GRAF (1) fand 1959, daß Amidoschwefelsäurechlorid, $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl}$, als AlCl_3 -Doppelverbindung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen glatt Aryl-sulfonsäureamide liefert.



Damit war eine neue Synthese von Aryl-sulfamiden, analog der bekannten von Carbonsäureamiden aus aromat. Kohlenwasserstoffen und Carbamidsäurechlorid nach GATTERMANN, verwirklicht.

Wir fanden, daß auch Imido-bis-schwefelsäurechlorid mit aromat. Kohlenwasserstoffen nach Friedel-Crafts reagiert:



Die Umsetzung verläuft mit guter Ausbeute und stellt ein neues Verfahren zur Gewinnung von Diaryl-sulfonsäure-imiden dar. Diese Verbindungen konnten bislang nur aus Aryl-sulfonsäureamid-Ag- (31) oder -Na-Salzen (32) durch Erwärmen mit Aryl-sulfonsäure-chloriden erhalten werden.

Erhitzt man Benzol mit $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ und wasserfreiem AlCl_3 (Molverhältnis Säurechlorid : $\text{AlCl}_3 \approx 1 : 2.2$) auf 50° , so setzt heftige HCl-Entwicklung ein. Nach etwa 2 h ist die Reaktion beendet. Man zersetzt wie üblich mit Eis und reinigt das ausfallende Rohprodukt durch Aufnehmen in verd. Lauge und Fällen mit Säure. Ausbeute an Dibenzol-sulfimid, $\text{HN}(\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5)_2$: 68%. Farblose Kristalle, löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien, heißem Wasser und verd. Lauge.

Mit ätherischem Diazomethan lieferte Dibenzol-sulfimid in quantitativer Ausbeute $\text{H}_3\text{C-N}(\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5)_2$. Es wurde erstmals von SSOLONIA (33) in geringer Menge aus Methylamin und Benzolsulfochlorid bei Gegenwart von Alkali gewonnen.

F) Tri- und Tetrasulfimid

TFAUBE (34) isolierte 1892 erstmals das noch nicht als trimer erkannte wasserfreie AgNSO_2 aus dem Reaktionsgut der Umsetzung von O_2SCL_2 mit NH_3 . Auch durch thermische Umlagerung von Sulfamid und nachfolgende Fällung mit Ag^+ konnte er es erhalten.

HANTZSCH und HOLL (35) gewannen aus diesem Ag-Salz mit CH_3J das N-Methylderivat vom Schmp. 121° , dessen kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol die trimere Formel $(\text{H}_3\text{C-NSO}_2)_3$ ergab.

HEINZE und MEUWSEN (11) verfolgten 1954 die bei 180 - 200° ablaufende Umwandlung



die praktisch reines, wasserlösliches NH_4 -Trisulfimid lieferte. Aus ihm ließ sich das in kaltem Wasser schwerlösliche $(\text{AgNSO}_2, \text{H}_2\text{O})_3$ gewinnen.

ANDRESS und FISCHER (36) stellten 1955 durch röntgenographische Untersuchungen am $(\text{AgNSO}_2, \text{H}_2\text{O})_3$ fest, daß im Trisulfimid-Anion ein regelmäßig ebenes Sechseck vorliegt, in dem N- und S-Atome alternierend die Eckpunkte einnehmen.

Ein Ag-Sulfimid, dessen Eigenschaften sich deutlich von dem bislang bekannten $(\text{AgNSO}_2)_3$ bzw. $(\text{AgNSO}_2, \text{H}_2\text{O})_3$ unterschieden, erhielten 1953 erstmals APPEL und GOEHRING (15) bei der Umsetzung zwischen trockenem NH_3 und SO_3 , das in Nitromethan gelöst war:



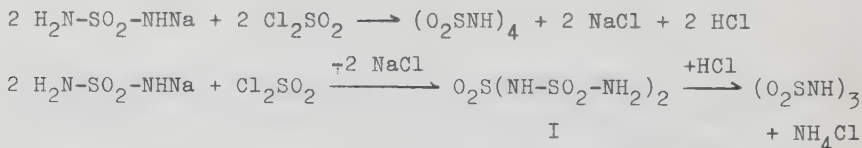
Nach Entfernung des Trisulfats und Verdampfen des Solvens wurde beim $p_{\text{H}} \approx 1$ wenig aus Wasser nicht umkristallisierbares AgNSO_2 erzeugt, aus dem mit CH_3J farbloses $(\text{H}_3\text{C-NSO}_2)_4$ vom Schmp. 212° entstand. Sein Molekulargewicht entsprach, kryoskopisch und ebullioskopisch bestimmt, der tetrameren Formel.

Ein Gemisch von tri- und tetramerem Sulfimid entsteht, wie GOEHRING, APPEL und BERGER (30, 37) fanden, auch bei der Umsetzung von Amidoschwefelsäure-chlorid mit Pyridin:



Die Gesamtausbeute an Sulfimiden beträgt etwa 70%; das Verhältnis Trisulfimid zu Tetrasulfimid 2:1.

PAPENFUHS (14) setzte 1962 in siedendem Acetonitril suspendiertes Na-Sulfamid mit O_2SCl_2 um und erhielt Tetrasulfimid mit etwa 16% Ausbeute. Hauptsächlich entstand jedoch Trisulfimid:



Die Ausbeute an tetramerem Sulfimid läßt sich steigern, wenn man vom Sulfuryl-disulfamid (I) ausgeht und dieses mit O_2SCl_2 zur Reaktion bringt (38).

1963 wurde von BENCKER, LEIDERER und MEUWSEN (39) beobachtet, daß sich Sulfamid selbst in siedendem Acetonitril mit O_2SCl_2 unter HCl-Abspaltung umgesetzt, wobei nach NH_3 -Zusatz in guter Ausbeute das in kaltem Wasser nur zu etwa 2% lösliche $(NH_4NSO_2)_4$ entsteht. Es läßt sich im Gegensatz zu dem in kaltem Wasser sehr leicht löslichen $(NH_4NSO_2)_3$ aus heißem Wasser umkristallisieren.

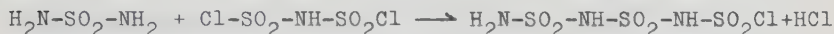
Sulfimide entstehen aber auch bei der Umsetzung von Chloriden der Ammoniak-sulfonsäuren mit Sulfamid.

SIEGELIN (40) führte die Umsetzung von Amidoschwefelsäurechlorid mit Sulfamid in absol. Acetonitril bei 80° durch und isolierte 15% tetrameres und 57% trimeres Sulfimid.

Wir brachten Imido-bis-schwefelsäurechlorid mit Sulfamid in siedendem Acetonitril zur Reaktion. Die Umsetzung verlief unter HCl-Abspaltung und führte, wie durch Papierchromatographie geklärt wurde, zu einem Gemisch von Imido-disulfamid, Amidosulfat, Sulfat, Sulfuryl-disulfamid, so-

wie Tri- und Tetrasulfimid. Beide Sulfimide wurden auch präparativ als NH_4 -Salze isoliert. Die Ausbeute an $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ betrug etwa 44%, die an $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ war nur gering.

Fragt man sich, wie die Bildung von Trisulfimid zu erklären ist, so liegt es nahe, daß analog zu dem von ZÖLLNER (41) geklärten Mechanismus der Tetrasulfimid-Entstehung, zunächst Sulfamid mit $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ zu noch unbekanntem Imidosulfamid-monosulfonsäure-chlorid reagiert,



das dann im zweiten Reaktionsschritt den Ring schließt:



Tetrasulfimid dürfte aus Imidodisulfamid und Imido-bis-schwefelsäurechlorid entstehen:



Das erforderliche Imidodisulfamid wurde von uns im Reaktionsgut nachgewiesen; es entsteht wahrscheinlich durch protonenkatalysierte Kondensation von Sulfamid (41).

V e r s u c h s t e i l

Lösungsmittel und Ausgangsstoffe

Acetonitril: Das Handelsprodukt wurde zunächst gaschromatographisch untersucht. Soweit der Wassergehalt einen Maximalwert von 10 ppm nicht überstieg und weitere Verunreinigungen nicht enthalten waren, wurde das Solvens ohne weitere Nachbehandlung verwandt. Verunreinigtes CH_3CN wurde 2 h über P_4O_{10} am Rückfluß zum Sieden erhitzt und anschließend über eine Kolonne fraktioniert destilliert. Zur Entfernung evt. noch anhaftender Spuren von P_4O_{10} wurde nochmals über bei 200° getrocknetes K_2CO_3 destilliert.

Methanol wurde nach der Vorschrift von BJERRUM und ZECHMEISTER (42) mit Mg von Wasser befreit.

Äthanol und Isopropanol wurden 8 h über CaO unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, dann destilliert. Die so vorgereinigten Alkohole dann mit 5 g Na/l versetzt und vom gebildeten NaOR abdestilliert.

Aceton wurde nach BENCKER 8 h über B_2O_3 zum Sieden erhitzt, dann destilliert (43).

Äther und Benzol wurden über Na-Draht getrocknet, anschließend destilliert.

Dioxan wurde 2 mal über Ätznatron, dann über Na unter Rückfluß erhitzt und destilliert.

Amine wurden vor ihrer Verwendung nochmals über NaOH destilliert.

Sulfamid wurde nach OERTEL (44) durch Umsetzung von O_2SCL_2

gelöst in CH_2Cl_2 , mit flüssigem NH_3 dargestellt. Das aus Methylacetat umkristallisierte Präparat schmolz bei 91° .
Ausbeute: 55%

Sulfurylchlorid wurde über eine Kolonne langsam destilliert; der Vorlauf verworfen. Durch das fast farblose Destillat wurde anschließend trockener N_2 geleitet, um gasförmige Fremdstoffe zu entfernen. Anschließend wurde nochmals fraktioniert.

Chloroschwefelsäure (Firma E.MERCK, Darmstadt), chem.rein, wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Diazomethan wurde nach GATTERMANN-WIELAND (45) aus Nitrosomethylharnstoff mit 40 proz. KOH gewonnen. Die ätherischen Lösungen enthielten etwa 2-3 % CH_2N_2 .

Analysenmethoden

C-H und N_2 -Mikrobestimmungen wurden von Herrn Zankl (Institut für Organ. Chemie) bzw. von Frl. Kleeberger (Institut für Anorg. Chemie) ausgeführt.

Die N-Bestimmung wurde nach Aufschluß mit konz. H_2SO_4 und Selenreaktionsgemisch nach WIENINGER (46) in der KJELDAHL-Apparatur durchgeführt.

Um den Gesamt-S-Gehalt zu bestimmen, wurde zur salzsauren Lösung NaNO_2 gegeben und zur Entfernung von NO_3^- mehrmals mit HCl abgeraucht. Dann wurde in der Hitze mit 0.5 m BaCl_2 gefällt; BaSO_4 im A_1 -Tiegel gesammelt, gewaschen, bei 110° getrocknet und nachfolgend 15 min bei 800° geglüht.

NH_4^+ wurde nach JANDER-FRESENIUS (47) durch Formoltitra-

tion, Chlorid nach VOLHARD bestimmt.

Alle Schmelzpunkte wurden mit dem Monoskop IV der Firma Bock, Frankfurt (M) bestimmt. Da die meisten Verbindungen unter Zersetzung schmolzen, wurde stets ein Temperaturintervall angegeben, um der Abhängigkeit des Zersetzungspunktes von der Aufheizgeschwindigkeit Rechnung zu tragen.

Die IR-Spektren wurden im Institut für Anorganische Chemie, Abt. II, von Frau Benz mit dem PERKIN-ELMER Infracord-Spektrophotometer aufgenommen. Als Medium diente KBr. Herrn Diplom-Chemiker A. Haag danke ich für seine Hilfe bei der Deutung der IR-Spektren; Herrn Dr. Kosfeld, TH Aachen, für Aufnahme und Deutung des Kernresonanz-Spektrums der Verbindung $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{-OC}_2\text{H}_5)_2$.

Papierchromatographischer Nachweis von Schwefel (VI) - Stickstoff-Verbindungen:

Es wurde das von LEHMANN und KEMPE (48) entwickelte Verfahren angewandt und nach der eindimensionalen aufsteigenden Methode mit nicht vorbehandeltem Papier Nr. 2043 a von Schleicher & Schüll gearbeitet. Die Laufzeit der Chromatogramme (Ch) betrug bei 20° etwa 16 h. Zur Trennung und eindeutigen Identifizierung der entstandenen Verbindungen wurden immer Parallelversuche in zwei verschiedenen zusammengesetzten Fließmitteln (Fl) durchgeführt.

Fließmittel I:

68.5 Teile Dioxan
31.4 " Wasser
0.1 " konz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$

Fließmittel II:

40 Teile Äthanol
30 " Isopropanol
29 " Wasser
1 " konz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$

Da die R_f -Werte nicht immer reproduzierbar sind, ließ man nebenher stets ein Testgemisch laufen. Zusammensetzung der Testgemische - in Klammern sind die auf den Chromatogrammen verwandten Abkürzungen angegeben:

Testgemisch I

Sulfamid	$O_2S(NH_2)_2$	(SA)
Imidodisulfamid	$HN(SO_2NH_2)_2$	(ISA)
Amidoschwefelsäure	H_2NSO_3H	(AS)
Sulfuryl-disulfamid	$O_2S(NHSO_2NH_2)$	(SDSA)
Schwefelsäure	H_2SO_4	(S)

Testgemisch II

enthält zusätzlich noch

Trisulfimid	$(HNSO_2)_3$	(TIS)
-------------	--------------	-------

In den Chromatogrammen treten noch auf:

Sulfamid-monosulfonsäure	$H_2NSO_2NHSO_3H$	(SMS)
Imidodisulfonsäure	$HN(SO_3H)_2$	(IS)
Tetrasulfimid	$(HNSO_2)_4$	(TAS)

Mit Ausnahme von Sulfamid liegen alle Verbindungen als NH_4 -Salze vor. Sie werden als 0.1 m Lösung (bezogen auf S) mit der Blutmischpipette aufgetragen und zwar 1 - 10 μ l (3.2 - 32 γ S).

Entwicklung der Chromatogramme: Die trockenen Chromatogramme werden 2 h nitrosen Gasen ($NaNO_2$ + verd. H_2SO_4) ausgesetzt. Anschließend heizt man bei 50° im Trockenschrank aus, besprüht mit 1 m $Pb(NO_3)_2$ und trocknet erneut. Der Pb^{2+} -Überschuß wird durch 2 h Baden der Chro-

matogramme in destilliertem Wasser beseitigt. Nach erneutem Trocknen werden sie mit alkalischer Natriumsulfid-Lösung (2 % Na_2S + 2 % NaOH) besprüht, wobei die PbSO_4 -Flecke als schwarzes PbS auf hellem Grund sichtbar werden.

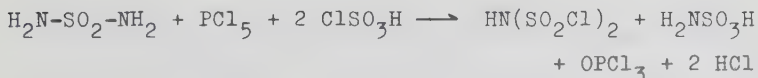
A Imido-bis-schwefelsäurechlorid aus Sulfamid, PCl_5

und Chloroschwefelsäure

In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit Schlifführer und CaCl_2 -Rohr ausgestattet ist, werden 29 g (0.3 Mol) trockenes $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ und 62.5 g (0.3 Mol) PCl_5 innig vermischt und im Ölbad langsam auf 80° erwärmt. Es setzt heftige HCl -Entwicklung ein und nach etwa 45 min ist die Masse geschmolzen. Die honiggelbe, viskose Flüssigkeit, die nur mehr wenig festen Stoff enthält, wird nun gerührt und zunächst weitere 2 h bei 80° , dann 2.5 h bei 100° gehalten. Danach wird praktisch kein HCl mehr entbunden.

Man läßt auf $70-80^\circ$ abkühlen und versieht den Reaktionskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter. Unter Rühren werden jetzt 87 g (0.75 Mol) ClSO_3H zugetropft, wobei sich ein farbloser Feststoff abscheidet. Nach beendeter Zugabe wird der Tropftrichter durch eine Siedekapillare, die das Einleiten von trockenem Stickstoff gestattet, ersetzt und der Rückflußkühler über ein CaCl_2 -Trockenrohr mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Unter Evakuieren und langsamem Durchsaugen von N_2 erhitzt man 6 h auf 85° .

Dann wird noch heiß unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit von dem während der Umsetzung gebildeten Niederschlag abgesaugt. Das dunkelbraune Filtrat wird im Wasserstrahl-Vakuum von OPCl_3 und überschüssiger ClSO_3H befreit. Die Badtemperatur wird dabei bis auf 130° gesteigert. Evakuiert man anschließend auf 0.1 - 1 Torr, so destillieren zwischen 97 und 105° 31 g Imido-bis-schwefelsäurechlorid über, das in der Vorlage zu farblosen Kristallen vom Schmp. 37° erstarrt. Ausbeute: 48% bezogen auf die Gleichung



Als Destillationsrückstand verbleibt eine dunkelbraune, mit Wasser äußerst heftig reagierende Flüssigkeit.

229.5 mg Sbst.:	21.4 ml 0.1 n AgNO_3
208.3	9.55 ml 0.1 n H_2SO_4
$\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$	Ber. N 6.5 Cl 33.1
(214)	Gef. 6.4 33.1

Der feste Rückstand (27 g; ber. 29 g) wird nach Waschen mit absol. CH_2Cl_2 noch einer genauen Untersuchung unterzogen. Da sich P-haltige Verbindungen nicht nachweisen lassen, kann die Prüfung auf S-N-Verbindungen papierchromatographisch erfolgen. Die Chromatogramme 1 und 2 zeigen das Ergebnis: Es liegt reine Amidoschwefelsäure vor.

Ch 1, Fl I

Ch 2, Fl II



2 3

SA

ISA

AS

SDSA

S+Tis



1 2 3

SA

AS

ISA

SDSA
+S

Tis

Bahn 1: 5 μl

Bahn 2: Testgemisch II

Bahn 3: 10 μl

B Na-Salze von Imido-bis-schwefelsäure-dialkylestern

Na-Imido-bis-schwefelsäure-dimethylester, $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{-OCH}_3)_2$

In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Trockenrohr und Thermometer versehen ist, werden 6.4 g (30 mmol) Imido-bis-schwefelsäurechlorid, $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$, mit 50 ml auf -25° gekühltem absol. Methanol übergossen und unter Rühren gelöst.

Dazu gibt man unter Kühlen mit Eis-Kochsalz-Mischung eine Lösung von 2.1 g (90 mmol) krustenfreiem Natrium in 70 ml absol. Methanol. Die Tropfgeschwindigkeit wird so geregelt, daß $+3^\circ$ nicht überschritten wird.

Nach erfolgter Zugabe entfernt man die Kühlung und rührt noch 2 h weiter. Man läßt den gebildeten Niederschlag absitzen, saugt ab und wäscht mit 20 ml absol. CH_3OH . Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum bei 20° vom Solvens befreit und der Rückstand in 60 ml absol. Aceton aufgenommen. Nachdem von wenig Ungelöstem abfiltriert ist, wird unter Rühren mit 350 ml absol. Äther gefällt.

Ausbeute: 5.8 g (86%)

Durch erneutes Lösen in absol. Aceton und Fällern mit absol. Äther wird die Verbindung analysenrein erhalten.

219.0; 174.4 mg Subst.:	9.40; 7.80 ml 0.1 n H_2SO_4
174.9; 177.3	357.8; 360.7 mg BaSO_4
4.278	1.701 mg CO_2 ; 1.015 mg H_2O
4.724	1.793 mg CO_2 ; 1.086 mg H_2O

$\text{NaN}(\text{SO}_2\text{-OCH}_3)_2$	Ber. C	10.6	H	2.6	N	6.2	S	28.2
(227)	Gef.	10.8		2.6		6.0		28.1
		10.4		2.6		6.2		28.0

Na-Imido-bis-schwefelsäure-dimethylester schmilzt unter Zersetzung bei $108\text{--}110^\circ$. Die farblosen Kristalle sind sowohl in Wasser als auch in wasserfreien polaren

Solventien wie Methanol, Aceton, Acetonitril und Methylacetat leicht löslich. In Benzol sind sie schwer, in Äther und Petroläther unlöslich. Die Verbindung ist sulfatfrei und in kalter wäßriger Lösung ziemlich beständig. Selbst nach 48 h reagiert die wäßrige Lösung noch neutral. Hingegen tritt in der Siedehitze nach etwa 5 Minuten saure Reaktion ein; dann kann auch Sulfat nachgewiesen werden.

Na-Imido-bis-schwefelsäure-diäthylester, $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{-OC}_2\text{H}_5)_2$

Nach der beim Na-Dimethylester angegebenen Arbeitsweise erhält man aus 6.4 g (30 mmol) $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ in 50 ml absol. Äthanol und 2.1 g (90 mmol) Na in 70 ml absol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 6.1 g (80%) Na-Imido-bis-schwefelsäure-diäthylester.

270.8; 226.9 mg Sbst.:	10.45; 9.00 ml 0.1 n H_2SO_4
129.4; 154.2	235.6; 284.8 mg BaSO_4
4.805	3.319 mg CO_2 ; 1.708 mg H_2O

$\text{NaN}(\text{SO}_2\text{-OC}_2\text{H}_5)_2$	Ber. C 18.8	H 3.9	N 5.5	S 25.1
(255)	Gef. 18.8	4.0	5.4	25.0
			5.6	25.4

Na-Diäthylester zersetzt sich bei $107\text{--}111^\circ$, und zeigt analoge Eigenschaften und Löslichkeit wie die Dimethylverbindung.

Na-Imido-bis-schwefelsäure-di-n-propylester, $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{-OC}_3\text{H}_7)_2$

Imido-bis-schwefelsäurechlorid und Na-Propylat werden wie bei der Gewinnung der Dimethylverbindung beschrieben, umgesetzt. Nach Abdestillieren von überschüssigem n-Propanol versetzt man mit 80 ml absol. Acetonitril, filtriert und fällt Na-Di-n-propylester durch Zugabe von 250 ml

absol. Äther. Ausbeute: 85%.

3.772 mg Sbst.:	3.566 mg CO ₂ ; 1.542 mg H ₂ O
260.2	9.20 ml 0.1 n H ₂ SO ₄

NaN(SO ₂ -OC ₃ H ₇) ₂	Ber. C 25.4 H 4.9 N 4.9
(283)	Gef. 25.8 4.6 4.9

Die Verbindung zersetzt sich bei 130-131° und entspricht in ihren Eigenschaften dem Na-Dimethyl- bzw. Na-Diäthylester.

Imido-bis-schwefelsäure-dialkylester

Im Hochvakuum über P₄O₁₀ scharf getrockneter LEWATIT S 100 (H⁺-Form) wird mit absol. Methanol in eine Austauschersäule von 30 cm Länge und 1.5 cm Breite eingeschlämmt. Durch die Säule läßt man unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit zunächst 150 ml absol. CH₃OH, danach die Lösung von 2 g Ester-Na-Salz in 30 ml absol. Methanol mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min laufen. Es wird solange mit absol. CH₃OH nachgespült, bis die vorher saure Lösung neutral reagiert. Dann wird das Solvens im Ölpumpenvakuum bei 20° völlig verdampft. Es verbleiben die Imido-bis-schwefelsäure-dialkylester in quantitativer Ausbeute.

7.638 mg Sbst.:	3.125 mg CO ₂ ; 2.596 mg H ₂ O
9.172	0.530 ml N ₂ (24°, 740 Torr)

HN(SO ₂ -OCH ₃) ₂	Ber. C 11.7 H 3.4 N 6.8
(205)	Gef. 11.2 3.8 6.5

Die Verbindung verhält sich als einwertige Säure. Zwei Proben wurden in je 20 ml 0.1 n NaOH gelöst und der Laugenüberschuß mit 0.1 n H_2SO_4 gegen Methylrot zurücktitriert.

219.0; 198.3 mg Sbst. verbrauchen 10.3; 9.35 ml 0.1 n NaOH
ber. 10.7; 9.7 ml

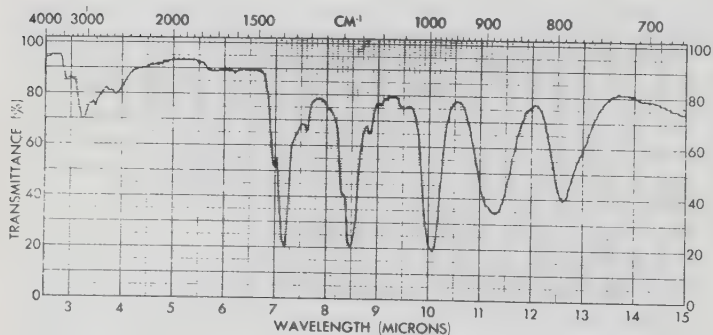


Abb.2 IR-Spektrum von $HN(SO_2-OCH_3)_2$

10.510 mg Sbst.:
6.651

7.770 mg CO_2 ; 4.777 mg H_2O
0.348 ml N_2 (24°, 739 Torr)

$HN(SO_2-OC_2H_5)_2$
(233)

Ber. C 20.6 H 4.7 N 6.0
Gef. 20.2 5.1 5.8

Acider Wasserstoff:

351.0; 193.0 mg Sbst. verbrauchen 14.8; 8.2 ml 0.1 n NaOH
ber. 15.0; 8.3 ml

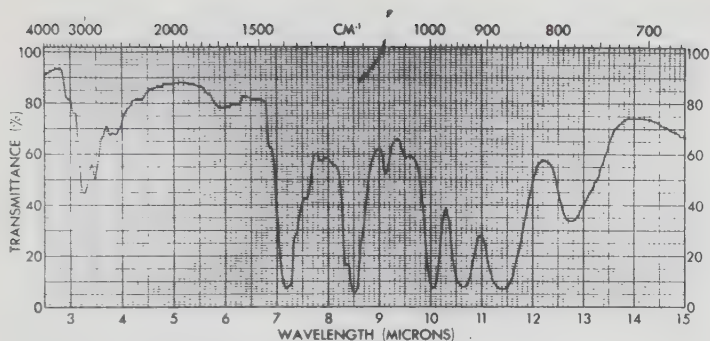


Abb.3 IR-Spektrum von $\text{HN}(\text{SO}_2\text{-OC}_2\text{H}_5)_2$

17.551 mg Sbst.:

20.578

17.884 mg CO_2 ; 8.726 mg H_2O

1.010 ml N_2 (23° , 744 Torr)

$\text{HN}(\text{SO}_2\text{-OC}_2\text{H}_5)_2$
(261)

Ber. C 27.6 H 5.7 N 5.4

Gef. 27.8 5.6 5.5

Acider Wasserstoff:

182.5; 219.6 mg Sbst. verbrauchen 6.8; 8.2 ml 0.1 n NaOH

ber. 7.0; 8.4 ml

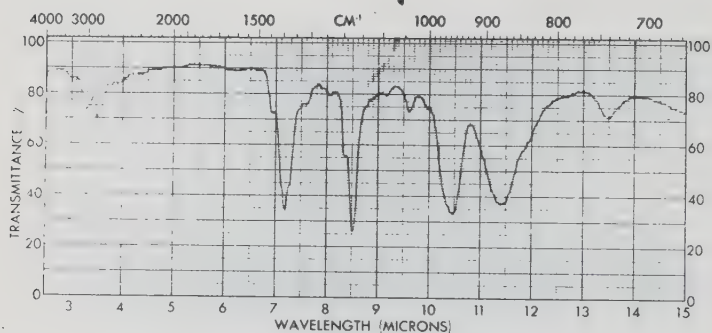


Abb.4 IR-Spektrum von $\text{HN}(\text{SO}_2\text{-OC}_3\text{H}_7)_2$

Die Imido-bis-schwefelsäure-diäthylester sind schwach gelb gefärbte, nicht destillierbare Öle, leicht löslich in Wasser, Methanol, Äthanol, Acetonitril und Aceton, mäßig in Äther, unlöslich in Petroläther. Sie verhalten sich wie einwertige Säuren und erleiden leicht Hydrolyse. Wird bei ihrer Darstellung nicht auf den Ausschluß von Luftfeuchtigkeit geachtet, so sind die erhaltenen Ester oft schwach sulfathaltig.

Äthoxyl-Bestimmung nach VIEBÖCK und SCHWAPPACH

46.3 mg Sbst.:

21.6 ml 0.1 n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

50.3

23.4 ml

NaN(SO ₂ -OC ₂ H ₅) ₂	Ber. OC ₂ H ₅	35.3%
(255)	Gef.	35.0
		35.0

Saure Hydrolyse der Na-Dialkylester

Die Hydrolyse von je 1 mMol Substanz mit 20 ml 2.0 n HCl erfolgte im Wasserbad, dessen Temperatur mittels Kontaktthermometer bei 20° konstant gehalten wurde. Nach vollzogener Hydrolyse verdünnt man mit 250 ml Wasser und fällt Sulfat innerhalb von 10 min mit 0.2 m BaCl₂, wobei etwa 1/3 überschüssiges Ba²⁺ vorhanden sein soll. Das ausgeschiedene BaSO₄ wird nach 20 min Stehen im A₁-Tiegel gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen.

A) NaN(SO₂-OCH₃)₂ Hydrolyse 14 h/20°

252.3 mg (1.11 mMol)	Ber. 259.4 mg BaSO ₄ ;	Gef. 100.6 mg	38.8%
251.7 mg (1.11 mMol)	258.8	100.4	38.8%

Hydrolyse 24 h/20°

252.2 mg (1.11 mMol)	Ber. 259.3 mg BaSO ₄ ;	Gef. 153.4 mg	59.1%
251.8 mg (1.11 mMol)	258.9	152.2	58.8%

Hydrolyse 48 h/20°

254.2 mg (1.12 mMol)	Ber. 261.4 mg BaSO ₄ ;	Gef. 224.1 mg	85.7%
258.3 mg (1.14 mMol)	265.6	229.7	86.4%

B) NaN(SO₂-OC₂H₅)₂ Hydrolyse 14 h/20°

290.2 mg (1.14 mMol)	Ber. 265.7 mg BaSO ₄ ;	Gef. 95.3 mg	35.9%
267.4 mg (1.05 mMol)	244.8	87.9	35.9%

Hydrolyse 24 h/20°

268.7 mg (1.05 mMol)	Ber. 245.9 mg BaSO ₄ ;	Gef. 135.7 mg $\triangleq$ 55.2%
261.0 mg (1.03 mMol)	238.9	133.3 $\triangleq$ 55.8%

Hydrolyse 48 h/20°

282.4 mg (1.11 mMol)	Ber. 259.1 mg BaSO ₄ ;	Gef. 212.4 mg $\triangleq$ 82.0%
290.5 mg (1.14 mMol)	265.9	219.2 $\triangleq$ 82.4%

c) NaN(SO₂-OC₃H₇)₂

Hydrolyse 14 h/20°

292.1 mg (1.03 mMol)	Ber. 240.9 mg BaSO ₄ ;	Gef. 84.4 mg $\triangleq$ 35.0%
292.8 mg (1.03 mMol)	241.5	84.2 $\triangleq$ 34.9%

Hydrolyse 24 h/20°

290.2 mg (1.02 mMol)	Ber. 239.4 mg BaSO ₄ ;	Gef. 125.9 mg $\triangleq$ 52.6%
291.6 mg (1.03 mMol)	240.5	128.7 $\triangleq$ 53.5%

Hydrolyse 48 h/20°

292.3 mg (1.03 mMol)	Ber. 241.1 mg BaSO ₄ ;	Gef. 191.3 mg $\triangleq$ 79.3%
298.1 mg (1.05 mMol)	245.9	195.3 $\triangleq$ 79.4%

Alkylierende Eigenschaft des Na-Diäthylesters, NaN(SO₂-OC₂H₅)₂

In einem 100 ml Dreihalskolben, der über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne mit einem Liebig-Kühler verbunden war, wurden 17 g (0.1 Mol) KJ in 20 ml Wasser gelöst. Zu der auf dem siedenden Wasserbad gehaltenen Lösung ließ man eine solche von 5.1 g (20 mMol) NaN(SO₂-OC₂H₅)₂ in 25 ml Wasser fließen. Zwischen 70° und 74° destillierten 3.0 g (48%) Äthyljodid ab, das bei nochmaliger Destillation in

einer Mikroapparatur den in der Literatur angegebenen Siedepunkt von 72° zeigte.

Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten 1.05 g (21%) K-Imidodisulfonat in farblosen Kristallen ab.

7.445 mg Sbst.:	0.377 ml N_2 (24° , 739 Torr)
113.8	206.8 mg $BaSO_4$

$HN(SO_3K)_2$	Ber. N 5.5	S 25.3
(253)	Gef. 5.7	25.0

Ammonolyse des Na-Dimethylesters, $NaN(SO_2-OCH_3)_2$

2.5 g (11mmol) $NaN(SO_2-OCH_3)_2$ wurden bei 25° mit 35 ml flüssigem Ammoniak im Bombenrohr 36 h der Ammonolyse unterworfen. Nach dem Abdampfen von Ammoniak und Methylamin verblieb ein farbloser, schmieriger Rückstand. Er wurde in 150 ml Wasser gelöst und die ammoniakalische Lösung mit überschüssigem $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ gefällt. Man erhielt 1 g (26%) des von KAUFMANN (13) beschriebenen Hexammin-kobalt (III)-imidodisulfonats.

83.3 mg Sbst.:	81.0 mg Co-Anthranilat
84.7	17.5 ml 0.1 n H_2SO_4
133.9	184.8 mg $BaSO_4$

$[Co(NH_3)_6]N(SO_3)_2$	Ber. Co 17.6	S 19.1	N 29.3
(355)	Gef. 17.3	19.0	28.9

C Darstellung und Eigenschaften substituierter Derivate

des Imidodisulfamids

sym.N',N''-Di-n-Butyl-imidodisulfamid, $\text{HN}(\text{SO}_2\text{-NH-C}_4\text{H}_9)_2$

Zu einer Lösung von 19 g (0.26 Mol) n-Butylamin in 100 ml absol. Benzol, die sich in einem mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr versehenen 500 ml Dreihalskolben befindet, läßt man unter Kühlung (Badtemperatur $3-5^\circ$) 13.9 g (0.065 Mol) $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$, gelöst in 100 ml absol. Benzol, in 30 min tropfen.

Nach beendeter Zugabe entfernt man die Kühlung und verrührt mit 350 ml 1 n NaOH, überführt in einen Scheidetrichter und trennt die benzolische Phase von der wäßrigen ab. Versetzt man letztere unter Kühlung tropfenweise mit konz. HCl, so scheidet sich farbloses N',N''-Di-n-Butyl-imidodisulfamid ab. Nochmaliges Ausschütteln mit 250 ml 1 n NaOH vervollständigt die Ausbeute: 17 g (91%)

4.384 mg Subst.:

5.420 mg CO_2 ; 2.853 mg H_2O

3.877

0.532 ml N_2 (25° , 730 Torr)

$\text{HN}(\text{SO}_2\text{-NH-C}_4\text{H}_9)_2$
(287)

Ber. C 33.5 H 7.3 N 14.6

Gef. 33.7 7.3 15.1

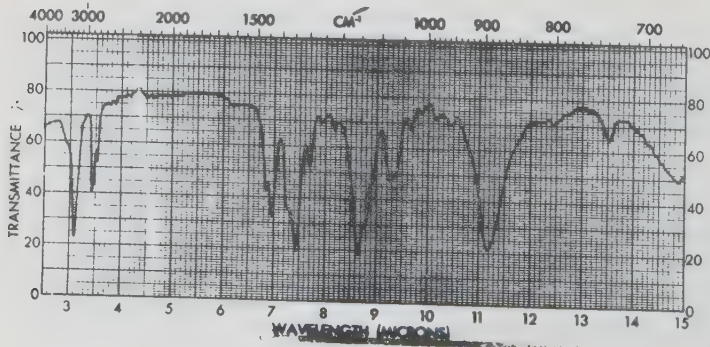


Abb.5

IR-Spektrum von $\text{HN}(\text{SO}_2\text{-NH-C}_4\text{H}_9)_2$

Sym. N',N''-Di-n-Butyl-imidodisulfamid schmilzt unter Zersetzung zwischen 159° und 162° und kristallisiert aus Wasser in weißen, glänzenden Blättchen. Leicht löslich in Äthanol, Methanol, Aceton, Benzol, Methylacetat, heißem Wasser und verd. Lauge; löslich in Äther, mäßig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther.

Die Verbindung verhält sich als einwertige Säure. Zwei Proben wurden in je 25 ml 0.1 n NaOH gelöst und der Laugenüberschuß mit 0.1 n H_2SO_4 gegen Methylrot zurücktitriert:

303.0; 322.0 mg Sbst. verbrauchen 10.55; 11.20 ml 0.1 n NaOH
ber. 10.56; 11.2? ml

Die neutralisierten Lösungen wurden vereinigt und mit überschüssiger 10 proz. AgNO_3 versetzt. Der farblose, kristalline Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser, Alkohol, zuletzt Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator über P_4O_{10} getrocknet. Ausbeute: 805 mg (94%) $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{-NH-C}_4\text{H}_9)_2$

5.022 mg Sbst.:	0.467 ml N_2 (26° , 726 Torr)
303.5	110.0 mg AgCl
4.865	4.362 mg CO_2 ; 2.224 mg H_2O

$\text{AgN}(\text{SO}_2\text{-NH-C}_4\text{H}_9)_2$	Ber. Ag 27.4	C 24.4	H 5.1	N 10.7
(394)	Gef. 27.3	24.5	5.1	10.1

sym. N',N''-Dicyclohexyl-imidodisulfamid, $\text{HN}(\text{SO}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_{11})_2$

Die Darstellung vollzieht sich wie beim Di-n-Butyl-derivat beschrieben. Ausbeute: 89%

4.273 mg Sbst.:	6.680 mg CO_2 ; 2.801 mg H_2O
4.592	0.495 ml N_2 (24° , 748 Torr)

HN(SO₂-NH-C₆H₁₁)₂
(339)

Ber. C 42.5 H 7.4 N 12.4
Gef. 42.7 7.3 12.2

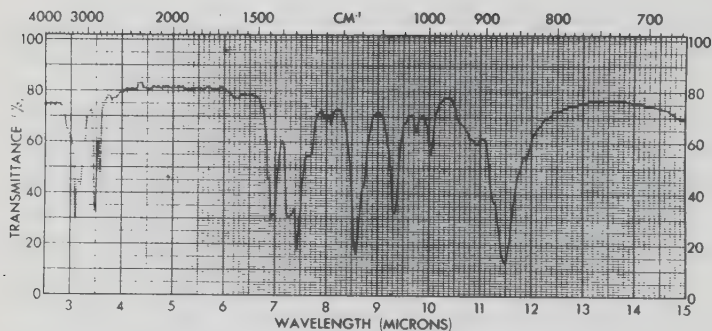


Abb.6 IR-Spektrum von HN(SO₂-NH-C₆H₁₁)₂

Sym. N',N''-Dicyclohexyl-imidodisulfamid schmilzt unter Zersetzung zwischen 188° und 193°. Aus Äthanol/Wasser 1:1 umkristallisiert, bildet es feine, weiße, verfilzte Nadeln. Leicht löslich in Methanol, Aceton, Methylacetat und verd. warmer Lauge, mäßig in Wasser, unlöslich in Petroläther.

Auch diese Verbindung verhält sich als einwertige Säure:
180.0; 258.4 mg Subst. verbrauchen 5.30; 7.55 ml 0.1 n NaOH
ber. 5.31; 7.62 ml

Beim Versetzen der neutralisierten Lösung mit überschüssiger 10 proz. AgNO₃ fällt in Wasser schwer lösliches N',N''-Dicyclohexyl-imidodisulfamid-Ag mit 93% Ausbeute an.

4.128 mg Subst.:	4.829 mg CO ₂ ; 2.008 mg H ₂ O
4.374	0.352 ml N ₂ (26°, 731 Torr)
298.5	95.1 mg AgCl

AgN(SO₂-NH-C₆H₁₁)₂
(446)

Ber. Ag 24.2 C 32.3 H 5.4 N 9.4
Gef. 24.0 31.9 5.4 8.8

sym.N',N''-Tetraäthyl-imidodisulfamid, $\text{HN}[\text{SO}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$

Darstellung analog dem Di-n-Butylderivat. Ausbeute: 75%.

3.881 mg Sbst.: 0.504 ml N_2 (20°, 731 Torr)

4.000 4.950 mg CO_2 , 2.550 mg H_2O

$\text{HN}[\text{SO}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	Ber. C 33.5	H 7.3	N 14.6
(287)	Gef. 33.8	7.1	14.3

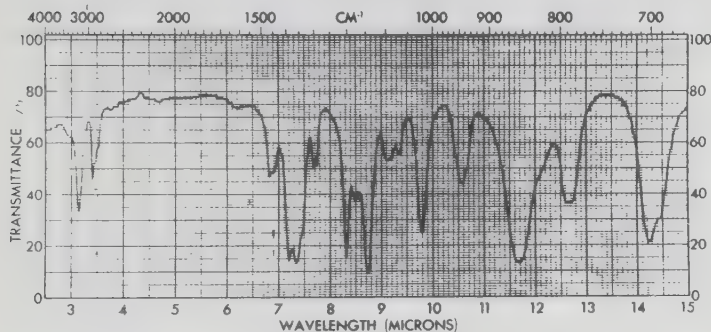


Abb.7 IR-Spektrum von $\text{HN}[\text{SO}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$

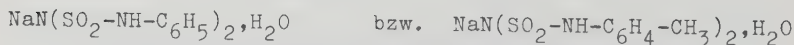
Sym.N',N''-Tetraäthyl-imidodisulfamid kristallisiert aus Wasser in durchsichtigen, bis zu 1 cm langen Nadeln, die zwischen 65° und 66° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in heißem Wasser, Benzol, Aceton, Methanol, Äthanol, Äther und verd. Lauge, mäßig in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther.

Die Verbindung ist ebenfalls eine einwertige Säure; sie liefert jedoch kein in Wasser schwer lösliches Ag-Salz!

385.8; 385.9 mg Sbst. verbrauchen 13.40; 13.40 ml 0.1 n NaOH
ber. 13.43; 13.46 ml

sym.N',N''-Diphenyl, bzw. -p-Toluidyl-imidodisulfamid-Na-

Monohydrat



Die Umsetzung zwischen Imido-bis-schwefelsäurechlorid und Anilin, bzw. p-Toluidin vollzieht sich analog der Darstellung des Di-n-Butyl-imidodisulfamids.

Nach beendeter Zugabe des Säurechlorids verrührt man wieder mit 350 ml 1 n NaOH und trennt die benzolische Phase von der wäßrigen. Beim Versetzen mit konz. HCl unter Kühlung fallen jedoch nicht die entsprechenden N',N''-Diaryl-substituierten Imidodisulfamide, sondern deren Na-Salze-Monohydrate als schwerlösliche Verbindungen an. Ausbeute: 82% bzw. 75%

a) 4.681 mg Sbst.:	6.754 mg CO ₂ , 1.532 mg H ₂ O
4.244	6.143 1.466
4.624	0.483 ml N ₂ (27°, 739 Torr)
4.269	0.444 ml N ₂ (25°, 730 Torr)

Zur Kristallwasser-Bestimmung wurde die Verbindung in der Trockenpistole 6 h bei 130°/0.2 Torr über P₄O₁₀ erhitzt.

894.5 mg Sbst.:	43.9 mg Gewichtsverlust
1828.4	89.6

NaN(SO ₂ -NH-C ₆ H ₅) ₂ ·H ₂ O	Ber. C 39.2	H 3.8	N 11.5	H ₂ O 4.9
(367)	Gef. 39.4	3.7	11.6	4.9
	39.5	3.9	11.4	4.9

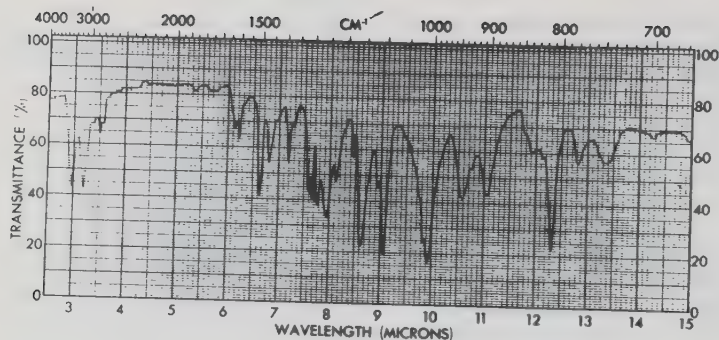


Abb. 9 IR-Spektrum von $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

Sym. N',N'' -Di-p-Toluidyl-imidodisulfamid- $\text{Na}\cdot\text{H}_2\text{O}$ bildet aus Wasser umkristallisiert farblose, glänzende Blättchen, die sich zwischen 185° und 187° zersetzen. In seinen Eigenschaften entspricht es der Diphenyl-Verbindung.

sym. N',N'' -Diphenyl, bzw. -Ditoluidyl-imidodisulfamid



Ihre Gewinnung aus den Na-Salzen gelingt sowohl durch Behandeln der absol. methanolischen Lösungen der wasserfreien Salze mit Chlorwasserstoff, als auch durch Ionenaustausch an einer geeigneten Austauschersäule (z.B. LEWATIT S 100, Gegenion H^+).

a) 1g in 100 ml absol. Methanol gelöstes wasserfreies Na-Salz wird mit der 10-fachen Mol-Menge Chlorwasserst

stoff, gelöst in 75 ml absol. CH_3OH , 18 h auf der Maschine geschüttelt. Dann saugt man vom ausgefallenen NaCl ab und verdampft überschüssigen HCl und CH_3OH bei 25° und 20 Torr. Es verbleiben die diaryl-substituierten Imidodisulfamide in quantitativer Ausbeute.

b) Man löst 1 g Na-Salz in 100 ml Wasser und läßt die Lösung einen sauren Ionenaustauscher (Lewatit S 100) passieren. Nach Auswaschen der Säule wird die Lösung am Rotationsverdampfer bei 60° und 20 Torr bis zur Trockene eingengt. Ausbeute: 100%

4.764 mg Sbst.: 7.683 mg CO_2 , 1.679 mg H_2O
 3.720 o.444 ml N_2 (26° , 740 Torr)

$\text{HN}(\text{SO}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5)_2$ Ber. C 44.0 H 4.0 N 12.9
 (327) Gef. 44.0 3.9 13.3

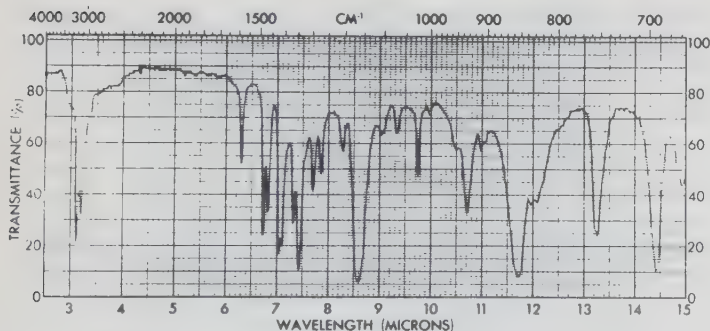


Abb. 10 IR-Spektrum von $\text{HN}(\text{SO}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5)_2$

Sym. N',N''-Diphenyl-imidodisulfamid kristallisiert aus Benzol in dünnen Nadelchen. Schmp. $151^\circ\text{-}152^\circ$ unter Zersetzung. Die Verbindung löst sich in Wasser und polaren organischen Solventien; in Äther ist sie schwer löslich. Mit

Ag^+ läßt sich aus neutraler Lösung in Wasser schwer lösliches, farbloses Ag-Salz fällen.

Durch Titration mit OH^- kann auch hier der acide Wasserstoff der mittelständigen -NH- Gruppe quantitativ erfaßt werden:

148.6 mg Sbst.: verbrauchen 4.4 ml 0.1 n NaOH
ber. 4.54 ml

4.672 mg Sbst.: 8.090 mg CO_2 , 2.031 mg H_2O
4.700 0.490 ml N_2 (26°, 740 Torr)

$\text{HN}(\text{SO}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2$ Ber. C 47.3 H 4.8 N 11.8
(355) Gef. 47.3 4.9 11.6

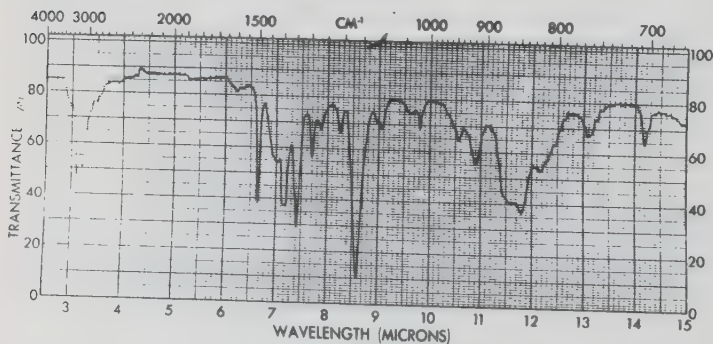


Abb. 11 IR-Spektrum von $\text{HN}(\text{SO}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2$

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 146° bis 148°. In ihren Eigenschaften entspricht sie dem Diphenylderivat.

Acider Wasserstoff:

157.8 mg Sbst.: verbrauchen 4.40 ml 0.1 n NaOH
ber. 4.45 ml

N-Methyl-N',N''-Di-n-Butyl-imidodisulfamid, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$

1.5 g (5.2 mmol) sym. N',N''-Di-n-Butyl-imidodisulfamid werden im 250 ml Dreihalskolben, der Rührer, Tropftrichter und Gasablaß trägt, im 100 ml absol. Äther gelöst. Zur gerührten Lösung tropft man bei 20° solange ätherische CH_2N_2 -Lösung, bis die gelbe Farbe bestehen bleibt. Dann wird das Solvens im Vakuum verdampft. Es hinterbleibt farbloses N-Methyl-N',N''-Di-n-Butyl-imidodisulfamid.

Ausbeute: 1.54 g (98%)

114.3 mg Sbst.: 175.2 mg BaSO_4
4.509 5.977 mg CO_2 , 3.120 mg H_2O

$\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ Ber. C 35.9 H 7.6 S 21.3
(301) Gef. 36.2 7.7 21.1

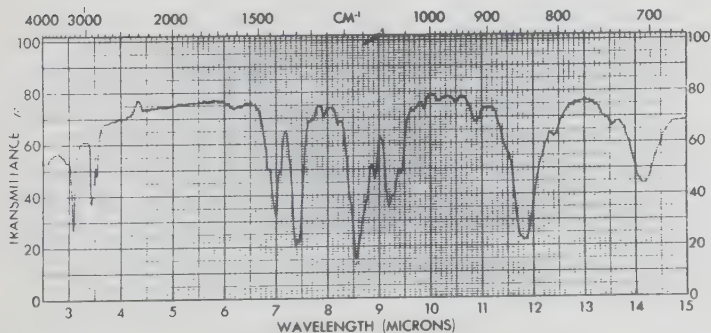


Abb. 12 IR-Spektrum von $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$

N-Methyl-N',N''-Di-n-Butyl-imidodisulfamid kristallisiert in dünnen Blättchen, die bei 59° - 60° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich leicht in Äther, Methanol, Aceton und Benzol, mäßig in Wasser.

D Umsetzung von Imido-bis-schwefelsäurechlorid mit

25 proz. Ammoniakwasser

1) Gewinnung und Eigenschaften von Di-Ammonium-sulfamid-monosulfonat

a) Reaktion von $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$, gelöst in CH_3CN mit 25 proz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$

In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Gasablaß ausgestattet ist, werden 25 ml 25 proz. Ammoniakwasser mit Eis-Kochsalz-Mischung auf -10° gekühlt. Dazu läßt man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 6.4 g (30 mmol) $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ in 40 ml CH_3CN auf einmal fließen. Die Temperatur der Reaktionslösung steigt dabei auf $+10^\circ$.

Nun entfernt man die Kühlung und rührt noch 2 h weiter. Aus der zunächst nur schwach getrübten Lösung hat sich ein farbloser Körper abgeschieden, der abgesaugt, mit Methanol, dann Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator über P_{4010} getrocknet wird.

Ausbeute: 3.5 g (56%) chromatographisch reines $\text{Di-NH}_4\text{-SMS}$

b) Reaktion von $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$, gelöst in C_6H_6 mit 25 proz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$

Abweichend von a) wird die $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ -Lösung nicht auf einmal, sondern anteilweise so zugegeben, daß die Temperatur des Gemisches $+10^\circ$ nicht übersteigt.

Während sich mit CH_3CN als Solvens, Di-Ammonium-sulfamid-monosulfonat ($\text{Di-NH}_4\text{-SMS}$) erst nach etwa 5 min abzuschcheiden beginnt, tritt mit C_6H_6 die Ausscheidung bereits beim Zutropfen ein.

Ausbeute: 3.3 g (53%) chromatographisch reines $\text{Di-NH}_4\text{-SMS}$

Das als körniges Pulver anfallende Di-NH₄-SMS läßt sich aus CH₃CN/H₂O 1:1 umkristallisieren. Man löst 1.5 g in 10 ml kaltem Wasser, versetzt unter Rühren mit 10 ml CH₃CN und überläßt dann die Lösung sich selbst. Nach 12 h werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und über P₄O₁₀ getrocknet. Ausbeute: 1 g (67%)

203.4; 158.4 mg Sbst.:	448.4; 350.9 mg BaSO ₄
114.9; 158.0	21.80; 29.80 ml 0.1 n H ₂ SO ₄ (N _{ges.})
113.4; 113.2	10.80; 10.70 ml " "
(NH ₄) ₂ (O ₃ S-N-SO ₂ -NH ₂) (210)	Ber. S 30.5 N 26.7 N _{NH₄} 13.3
	Gef. 30.3 26.6 13.3
	30.4 26.4 13.3

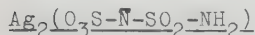
Die farblosen Kristalle sind nicht hygroscopisch, lösen sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Äther. Die wäßrige Lösung reagiert neutral gegen Universalindikator-Papier E. Merck. Versetzt man sie mit einem Tropfen Methylrot, so schlägt der Indikator nach gelb um. Entgegen den Angaben von LEHMANN (27) rötet die Verbindung Phenolphthalein nicht. Die wäßrige Lösung ist ziemlich beständig, selbst nach 10 Tagen kann noch kein Sulfat nachgewiesen werden. Beim Erhitzen der Lösung entweicht Ammoniak, saure Reaktion tritt ein, was Hydrolyse der Verbindung bewirkt. Nun kann auch Sulfat nachgewiesen werden.

Quantitative Hydrolyse mit heißer 2 n HCl

236.6 mg Sbst. (1.13 mMol) werden mit 50 ml 2 n HCl in einer Schlißapparatur 20 min unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Dann wird mit 50 ml H₂O verdünnt und gebildetes Sulfat mit 0.2 m BaCl₂ gefällt:

Ber. 263.0 mg BaSO ₄
Gef. 258.4 mg

20 min mit siedend heißer 2 n HCl behandelt, liefert Sulfamid-monosulfonat neben Sulfamid gerade 1 Mol Sulfat.



Zu einer Lösung von 2.55 g (15 mmol) AgNO_3 in 20 ml Wasser läßt man unter Rühren eine solche von 1 g (5 mmol) Di- NH_4 -SMS in 20 ml Wasser tropfen. Es scheidet sich farbloses, feinkristallines Ag-Salz ab, das mit Wasser, Methanol, endlich Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator über P_4O_{10} getrocknet wird. Ausbeute: 1.6 g (82%)

210.3 mg Sbst.:	10.75 ml 0.1 n SCN^-
122.4	6.15 ml 0.1 n H_2SO_4

$\text{Ag}_2(\text{O}_3\text{S}-\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)$	Ber. Ag 55.3 N 7.2
(390)	Gef. 55.2 7.0

In kaltem Wasser schwer, in 2 n HNO_3 und $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ leicht lösliche, nicht lichtempfindliche Kristalle.

2) Papierchromatographische Untersuchung der Umsetzung

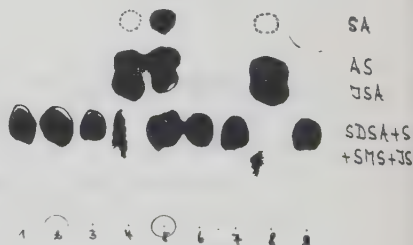
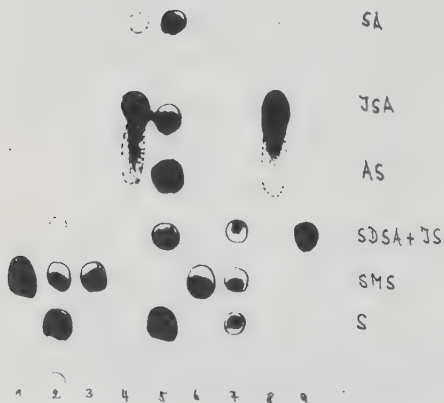
Um nähere Angaben über den Gesamtverlauf der Reaktion zwischen $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ und 25 proz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ machen zu können, war es notwendig, die neben Sulfamid-mono-sulfonat entstandenen Stoffe nachzuweisen. Dies gelang durch papierchromatographische Analyse.

Dazu versetzten wir die Filtrate der Fällungen a) und b) zunächst mit jeweils 100 ml CH_3OH . Hierbei fielen 0.4 g bzw. 1.4 g alkoholisches Fällungsprodukt (F_a bzw. F_b) an. Sodann wurden Methanol und Acetonitril bzw. Benzol

bei 50° im Wasserstrahl-Vakuum verdampft und die verbliebenen, stark NH_4Cl -haltigen, wäßrigen Lösungen (L_a und L_b) in die chromatographische Untersuchung mit einbezogen. Die Ergebnisse zeigen die Chromatogramme 3 und 4

Ch 3, Fl I

Ch 4, Fl II



Bahn 1: Fällung a)

2: alkoholische Fällung F_a

3: SMS

4: wäßrige Lösung L_a

5: Testgemisch I

Bahn 6: Fällung b)

7: alkoholische Fäll. F_b

8: wäßrige Lösung L_b

9: IS

Wie aus ihnen hervorgeht, fällt bei der Umsetzung von $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$, gelöst in Acetonitril oder Benzol mit 25 proz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ zuerst praktisch reines Di- NH_4 -sulfamid-monosulfonat als schwer lösliche Verbindung an. In den alkoholischen Fällungen F_a und F_b findet sich neben weiterem SMS noch Sulfat und Imidodisulfonat; in den wäßrigen Lösungen L_a und L_b Imidodisulfamid und Amidosulfat neben geringen Mengen Sulfamid.

Bei Verwendung des Fließmittels I (Ch 3) ist wegen Schwanzbildung durch das reichlich vorhandene NH_4Cl die Trennung von ISA und AS nur unvollständig; mit Fließmittel II (Ch 4) können beide jedoch eindeutig identifiziert werden.

Reaktion von Sulfurylchlorid mit 25 proz. Ammoniakwasser

25 ml 25 proz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ werden im 250 ml Dreihalskolben auf -10° gekühlt. Dazu läßt man unter kräftigem Rühren 4.05 g (30 mMol) O_2SCl_2 , gelöst in 40 ml Acetonitril, tropfen. Durch Regelung der Tropfgeschwindigkeit wird eine Temperatur $<10^\circ$ eingehalten. Dann entfernt man die Kühlung und rührt so lange weiter, bis sich der Kolbeninhalt auf Raumtemperatur erwärmt hat. Nach Abstellen des Rührwerks bilden sich 2 Schichten; außerdem fällt ein farbloser Niederschlag an. Um bei der papierchromatographischen Analyse alle Reaktionsprodukte zu erfassen, wird vor der Probeentnahme durch Zusatz von 100 ml Wasser klar gelöst.

Die Chromatogramme 5 und 6 (Seite 58) zeigen das Ergebnis der Untersuchung dreier Ansätze: Stets treten nur Amidosulfat und Sulfat, aber kein Sulfamid, als Endstoffe auf.

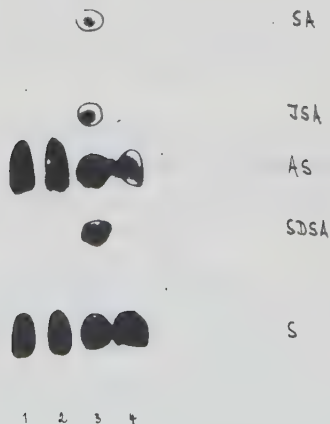
Um die H_2NSO_3^- -Ausbeute zu bestimmen, wird die Reaktionslösung in einen 1 l Meßkolben überführt. Man entnimmt jeweils 100 ml, säuert mit 20 ml 2 n HCl an und fällt nach Verdünnen mit 80 ml Wasser bei Raumtemperatur zunächst Sulfat mit überschüssiger 0.2 m BaCl_2 (BaSO_4 I). Zum Filtrat wird etwa 2 g NaNO_2 gegeben, dadurch H_2NSO_3^- in SO_4^{2-} überführt und als BaSO_4 II gefällt.

Tabelle II

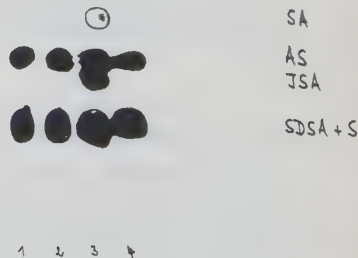
O_2SCl_2 g	Berechnet		Gefunden		
	Gesamt-S	SO_4^{2-} -S	$H_2SO_3^-$ -S	$BaSO_4$ -Summe	$\%H_2NSO_3^-$
	mg $BaSO_4$ I	mg $BaSO_4$ I	mg $BaSO_4$ II	I + II	
3.85	6652	3333	2921	6254	46.7
4.05	7003	3747	2705	6452	42.0
4.05	7003	3668	2934	6602	44.4

Die Abweichungen der gefundenen Werte für Gesamt-S von den theoretischen sind auf unumgängliche Verluste durch die Probeentnahme zur Chromatographie zurückzuführen.

Ch 5, Fl I



Ch 6, Fl II



Bahn 1, 2 und 4: Ansatz 1-3;

Bahn 3: Testgemisch I

E Reaktion von Imido-bis-schwefelsäurechlorid mit Benzol

nach Friedel-Crafts

Dibenzol-sulfimid, $\text{HN}(\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5)_2$

In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Trockenrohr ausgestattet ist, werden einer Lösung von 6.4 g (30 mmol) $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ in 100 ml absol. Benzol 9 g (68 mmol) wasserfreies AlCl_3 zugesetzt. Unter Rühren erwärmt man langsam auf 50° . Es erfolgt heftige HCl -Abspaltung, die in 2 h beendet ist.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gießt man das braune Reaktionsgemisch unter stetem Umschütteln auf 100 g Eis. Es scheidet sich ein gelber Körper aus, der mit 300 ml 2 n NaOH wieder gelöst wird.

Nun überführt man in einen Scheidetrichter und trennt die benzolische Phase von der wäßrigen ab. Beim Versetzen mit überschüssiger konz. HCl unter Eiskühlung scheidet sich farbloses Dibenzol-sulfimid ab, das mit wenig Eiswasser gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet wird.

Weiteres Ausschütteln mit 2 mal 70 ml Lauge vervollständigt die Ausbeute: 6 g (67.5%)

4.128 mg Sbst.:	7.296 mg CO_2 ; 1.419 mg H_2O
5.723	0.245 ml N_2 (24° , 736 Torr)

$\text{HN}(\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5)_2$	Ber. C 48.5 H 3.7 N 4.7
(297)	Gef. 48.2 3.8 4.8

Dibenzol-sulfimid schmilzt unter Zersetzung bei $158^\circ\text{--}160^\circ$ und kann aus wenig heißem Wasser umkristallisiert werden. Man erhält farblose, gut ausgebildete Kristallnadeln, die in Acetonitril, Methanol, Äthanol und Äther gut in Benzol mäßig, in Petroläther unlöslich sind.

Die Verbindung verhält sich als einwertige Säure.
Zwei Proben wurden in 25 ml 0.1 n NaOH gelöst und der Laugenüberschuß mit 0.1 n H_2SO_4 gegen Methylrot zurücktitriert.

215.1; 205.4 mg Sbst.: Gef. 7.15; 6.80 ml 0.1 n NaOH
Ber. 7.25; 6.92 ml

N-Methyl-Dibenzol-sulfimid, $\text{H}_3\text{C-N}(\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5)_2$

1.50 g (5.05 mmol) Dibenzol-sulfimid werden in 100 ml absol. Äther gelöst. Dazu tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur solange ätherische CH_2N_2 -Lösung, bis die gelbe Farbe bestehen bleibt. Dann wird das Solvens im Vakuum verdampft. Es verbleibt N-Methyl-Dibenzol-sulfimid in quantitativer Ausbeute (1.6 g).

4.342 mg Sbst.: 8.027 mg CO_2 ; 1.722 mg H_2O
182.5 5.85 ml 0.1 n H_2SO_4

$\text{H}_3\text{C-N}(\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5)_2$ Ber. C 50.2 H 4.2 N 4.5
(311) Gef. 50.4 4.4 4.5

Die Verbindung kristallisiert aus wäßrigem Methanol in farblosen, dünnen Nadelchen vom Schmp. $108^\circ\text{--}109^\circ$. Leicht löslich in Methanol, Aceton, Acetonitril und Benzol; löslich in Äther, mäßig löslich in Wasser.

F Umsetzung von $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ mit $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ in siedendem

absol. Acetonitril

9.6 g (0.1 Mol) Sulfamid und 10.7 (0.05 Mol) Imido-bis-schwefelsäurechlorid werden in 100 ml absol. CH_3CN 25 h unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Dann wird das Solvens bei 10° - 20° unter Feuchtigkeitsausschluß im Wasserstrahl-Vakuum verdampft und der Rückstand mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Dazu fügt man 40 ml einer ebenfalls kalten Mischung aus 20 ml konz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ und 20 ml H_2O . Unter Zusatz von weiteren 40 ml Wasser wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad eben gelöst und nach Aufkochen mit einer Spatelspitze Aktivkohle filtriert. Eine Probe dieser Lösung (L_F) wird zur chromatographischen Untersuchung sichergestellt.

Beim langsamen Abkühlen, zuletzt im Kühlschrank, scheiden sich 0.5 g farbloses, kristallines NH_4 -Salz aus. Es läßt sich aus wenig heißem Wasser umkristallisieren und liefert im neutralen Medium ein Ba-Salz, das von 2 n HCl glatt aufgenommen wird. Nach Aussage des Chromatogramms und des IR-Spektrums handelt es sich um NH_4 -Tetrasulfimid.

61.9 mg Sbst.:	6.35 ml 0.1 n NaOH (Formoltitr.)
84.6	207.4 mg BaSO_4
104.3	21.6 ml 0.1 n H_2SO_4
$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ (384)	Ber. S 33.4 N_{NH_4} 14.6 N 29.2 Gef. 33.7 14.4 29.0

Um Trisulfimid als $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ zu isolieren, wird die tetrasulfimid-freie Lösung (chromatographische Prüfung) nach LEIDERER (49) zunächst mit 2 n BaCl_2 versetzt. Man

trennt von ausfallenden Ba-Salzen ab und entfernt überschüssiges Ba^{2+} mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$. Die verbleibende Lösung engt man im Vakuum auf etwa 20 ml ein und versetzt mit dem 5-fachen Volumen Methanol. Das ausfallende $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ wird mit CH_3OH gewaschen, nochmals mit CH_3OH aus H_2O umgefällt und im Vakuumexsikkator über P_4O_{10} getrocknet. Ausbeute: 6.3 g (44%)

115.4 mg Sbst.:	12.0 ml 0.1 n NaOH (Formoltitr.)
67.0	13.95 ml 0.1 n H_2SO_4
116.2	281.7 mg BaSO_4

$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$	Ber. S 33.4	N_{NH_4} 14.6	N 29.2
(288)	Gef. 33.3	14.6	29.2

$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ ist im Gegensatz zum $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ in kaltem Wasser sehr leicht löslich und liefert ein $(\text{AgNSO}_2, \text{H}_2\text{O})_3$, das sich aus heißem Wasser umkristallisieren läßt. Die

papierchromatographische Untersuchung des Reaktionsgutes

bestätigt die präparativen Ergebnisse und bringt Aufklärung über weitere Reaktionsprodukte. Wie die Chromatogramme 7 und 8 zeigen, entsteht neben Trisulfimid - es wird durch Anwendung der Fließmittel I und II eindeutig identifiziert - und Tetrasulfimid, das in beiden Fließmitteln am Startpunkt zurückbleibt, noch Sulfat, Amidosulfat, Sulfuryl-disulfamid und Imidodisulfamid.

Ch 7, Fl I



Bahn 1: $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$

2: L_p

Ch 8, Fl II

SA

JSA

AS

SDSA

S+Tis

TAS



SA

AS

JSA

S+SDSA

Tis

TAS

Bahn 3: Testgemisch II

4: $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$

L i t e r a t u r - V e r z e i c h n i s

- 1) R.GRAF, DBP 937 645 vom 25.9.1952; Ber.dtsch.chem. Ges.92,509 (1959)
- 2) R.APPEL,W.SENKPIEL, Angew.Chemie 70,572 (1958)
- 3) H.JONAS,D.VOIGT, Angew.Chemie 70,572 (1958)
- 4) R.APPEL,G.EISENHAUER,Ber.dtsch.chem.Ges.95,246 (1962)
- 5) R.APPEL,M.BECKE-GOEHRING,G.EISENHAUER,J.HARTENSTEIN, Ber.dtsch.chem.Ges.95,625 (1962)
- 6) A.V.KIRSANOV,Nachr.Akad.Wiss.UdSSR,Abt.chem.Wiss.1950,426 C.A.45,1503 (1951)
- 7) R.APPEL,G.EISENHAUER,Ber.dtsch.chem.Ges.95,1753 (1962)
- 8) R.GRAF,Ber.dtsch.chem.Ges.89,1071 (1956)
- 9) A.V.KIRSANOV, C.A.49,13162 (1955)
- 10) A.V.KIRSANOV,J.allg.Chem.(russ.)22,1346 (1952);C 1956,1242 C.A.47,5836
- 11) G.HEINZE,A.MEUWSEN,Z.allg.Chem.275,49 (1954)
- 12) A.V.KIRSANOV,Yu.M.SOLOTOV,J.allg.Chem.(russ.)21,642 (1951)
- 13) U.KAUFMANN, Dissertation Erlangen 1962
- 14) Th.PAPENFUHS,A.MEUWSEN,Z.anorg.allg.Chem.318,190 (1962)
- 15) R.APPEL,M.GOEHRING,Z.anorg.allg.Chem.271,171 (1953)
- 16) K.BENCKER,G.LEIDERER,A.MEUWSEN,Z.anorg.allg.Chem.342,202 (1963)
- 17) R.APPEL,W.SENKPIEL,Z.anorg.allg.Chem.310,94 (1961)
- 18) Th.PAPENFUHS,A.MEUWSEN,Z.anorg.allg.Chem.342,297 (1963)
- 19) F.VIEBÖCK,A.SCHWAPPACH,Ber.dtsch.chem.Ges.83,2818,3207(1930)
- 20) F.RASCHIG, Ann.241,171 (1887)
- 21) F.AUDRIETH,M.SVEDA,H.SISLER,M.BUTLER,Chem.Rev.26,85 (1940)

- 22) A.L.KRANZFELDER, F.J.SOWA, J.Am.Chem.Soc.59, 1490 (1937)
- 23) A.V.KIRSANOV, Yu.M.SOLOTOV, Zhur.Obshchei Khim.28, 343 (1958)
C.A.52, 13664 (1958)
- 24) A.MÜLLER, Dissertation Erlangen 1962
- 25) K.H.REICHELT, Dissertation Erlangen 1959
- 26) A.VANDI, Th.MOELLER, L.F.AUDRIETH, J.organic Chem.26, 1136 (1961)
- 27) H.A.LEHMANN, G.KEMPE, Z.anorg.allg.Chem.307, 76 (1960)
- 28) M.GOEHRING, J.HEINKE, G.ROOS, H.MALZ, Z.anorg.allg.Chem.273, 200
(1953)
- 29) M.GOEHRING, Ergebnisse und Probleme der Chemie der S-N-
Verbindungen, Scientia Chimica Band 9, Berlin 1957
- 30) R.APPEL, G.GERBER, Z.anorg.allg.Chem.327, 114 (1964)
- 31) GERHARDT, Traite de chimique, Band III, Paris 1854, Seite 75
- 32) Farbwerke HOECHST, DRP 125 390; C 1901 II, 1185
- 33) SSOLONIA, C 1899 II, 867
- 34) W.TRAUBE, Ber.dtsch.chem.Ges.25, 2472 (1892)
- 35) A.HANTZSCH, A.HOLL, Ber.dtsch.chem.Ges.34, 3430 (1901)
- 36) K.R.ANDRESS, K.FISCHER, Z.anorg.allg.Chem.281, 169 (1955)
- 37) M.GOEHRING, R.APPEL, H.GERBER, Angew.Chemie 73, 589 (1961)
- 38) G.KAISER, Diplomarbeit, Erlangen 1963
- 39) A.MEUWSEN, G.LEIDERER, K.BENCKER, Z.anorg.allg.Chem.324, 202 (1963)
- 40) W.SIEGELIN, Dissertation Erlangen 1965
- 41) D.ZÖLLNER, Diplomarbeit Erlangen 1963
- 42) N.BJERRUM, L.ZECHMEISTER, Ber.dtsch.chem.Ges.56, 894 (1923)
- 43) K.BENCKER, Dissertation Erlangen 1962
- 44) H.OERTEL, Dissertation Erlangen 1957
- 45) GATTERMANN-WIELAND, Praxis des organ. Chemikers, 36.Aufl. 234
- 46) L.F.WIENINGER, Z.analyt.Chem.112, 363 (1938)

- 47) JANDER-FRESENIUS, Handb. d. Analyt. Chemie III, Bd I, 336
- 48) H.A. LEHMANN, G. KEMPE, Chem. Techn. 9, 719 (1957)
- 49) G. LEIDERER, Dissertation Erlangen 1963

Lebenslauf

Am 3. November 1936 wurde ich als Sohn des kaufmännischen Angestellten Johann Kaiser und seiner Ehefrau Apollonia in Nürnberg geboren.

Nach zweijährigem Besuch der Volksschule Oberhaid, Kreis Kaplitz/Oberösterreich trat ich 1945 in die Volksschule Nürnberg ein. Von 1947 bis zur Reifeprüfung im Juni 1956 war ich Schüler der Dürer-Oberrealschule Nürnberg.

Nach einjähriger Praktikantentätigkeit im chemischen Labor des Elektrowerks der Nürnberger Schraubenfabrik begann ich im Wintersemester 1957/58 an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg Chemie zu studieren. Im Juli 1960 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung, im Juni 1962 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Im April 1963 heiratete ich; am 22. Juni 1964 wurde mein Sohn Thomas geboren.

Meine Diplom- und Doktorarbeit führte ich am hiesigen Institut für Anorganische Chemie aus, wo ich von April bis Juli 1963 als wissenschaftliche Hilfskraft, seither als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle beschäftigt war.

Fotodruck

- Wiltrud Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 1636 -